

50280

50280/113

ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS

ACTA PHYSICA ET CHEMICA

NOVA SERIES

TOMUS XIX

FASCICULI 1-2



SZEGED, HUNGARIA
1973

ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS

ACTA PHYSICA ET CHEMICA

NOVA SERIES

TOMUS XIX

FASCICULI 1—2

AUSHAF 19 (1—2) 1—188 (1973)



SZEGED, HUNGARIA

1973

Adiuvantibus

L. CSÁNYI, P. FEJES, F. GILDE, P. HUHN, I. KETSKEMÉTY, F. MÁRTA,
L. SZALAY et F. SZÁNTÓ

redigit

KÁLMÁN KOVÁCS

Edit

Facultas Scientiarum Naturalium Universitatis Szegediensis de Attila József nominatae

Editionem curant

J. ANDOR, G. BERNÁTH, I. GALIBA et Á. SÜLI

Nota

Acta Phys. et Chem. Szeged

Szerkeszti

KOVÁCS KÁLMÁN

A szerkesztőbizottság tagjai:

CSÁNYI L., FEJES P., GILDE F., HUHN P., KETSKEMÉTY I., MÁRTA F.,
SZALAY L. és SZÁNTÓ F.

Kiadja

a József Attila Tudományegyetem Természettudományi Kara
(Szeged, Aradi Vértanúk tere 1.)

Szerkesztőbizottsági titkárok:

ANDOR J., BERNÁTH G., GALIBA I. és SÜLI Á.

Kiadványunk rövidítése:

Acta Phys. et Chem. Szeged

СПЕКТРАЛЬНАЯ КИНЕТИКА ИЗЛУЧЕНИЯ ЛАЗЕРОВ НА РАСТВОРАХ СЛОЖНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ*

Б. С. НЕПОРЕНТ, В. Б. ШИЛОВ, Г. В. ЛУКОМСКИЙ, В. В. КРЮКОВ

Государственный Оптический Институт, Ленинград

(Поступило в редакцию 10 сентября 1972 г.)

Исследовалось развитие во времени спектров генерации растворов органических красителей родамина 6 Ж и криптоцианина при накачке излучениями моноимпульсных лазеров и их вторых гармоник с помощью скоростного фоторегистратора «Лупа времени». Полученные результаты истолкованы, как следствия внутримолекулярных колебательных релаксаций.

1. Развитие во времени спектров генерации растворов органических красителей при накачке излучением моноимпульсных лазеров исследовалось в работах Басса и Стейнфельда [1], Джиббса и Келлока [2], Фармера и др. [3], Врехена [4] и в наших работах [5—7], в которых было показано, что в процессе развития импульса генерации растворов веществ, характеризующихся неоднородно-уширенными конфигурационными вибронными спектрами, происходят изменения генерируемой частоты. Напротив, генерация растворов веществ, обладающих однородно уширенными релаксационными спектрами, практически сохраняет свою частоту неизменной. Смещение спектров было объяснено в [1, 2, 5—7] влиянием внутримолекулярных колебательных релаксаций. В некоторых работах были предложены другие объяснения, которые мы рассмотрим ниже.

В предлагаемой работе исследованы детали процесса развития во времени спектров генерации растворов родамина 6Ж и криптоцианина при их возбуждении в различных условиях гигантскими моноимпульсами твердотельных лазеров, а также при возбуждении цугами пикосекундных импульсов рубинового лазера и его второй гармоники.

Измерения спектрально-временных параметров генерации растворов красителей проводились с помощью установки, аналогичной описанной в [5]. Использование для измерений скоростного фоторе-

λ_{nm} 580 575 570



Рис. 1. Спектрохронограмма генерации раствора родамина 6Ж в этаноле. Накачка излучением второй гармоники моноимпульсного лазера на неодимовом стекле. Слева по вертикали приведены метки времени, расстояние между которыми 10 нсек.

* Доклад на конференции по взаимодействию электрона с сильным электромагнитным полем излучения. ВНР, Балатонфюред 1972, сентябрь.

гистратора, собранного на базе модифицированного прибора типа ЛВ-ОЗ («Лука времени»), позволило увеличить по сравнению с [5] диапазон исследуемых яркостей, т.е. охватить почти весь импульс генерации. Градуировка развертки прибора осуществлялась по пугу импульсов пикосекундного лазера с известной базой резонатора. Такой пуг вместе с изменяющимся во времени спектром генерации родамина 6Ж в этаноле показан на рис. 1. На рис. 2. приведены микрофотограммы спектра рис. 1. в разные моменты времени. Аппаратура измерительного комплекса обеспечивала уверенное разрешение во времени не хуже 2 нсек.

2. Смещение спектров объяснялось в [1, 2] как следствие недостаточно быстрого освобождения вибронных уровней q_i (рис. 3), на которых заканчивается процесс вынужденного излучения, а в [5] — как следствие недостаточно

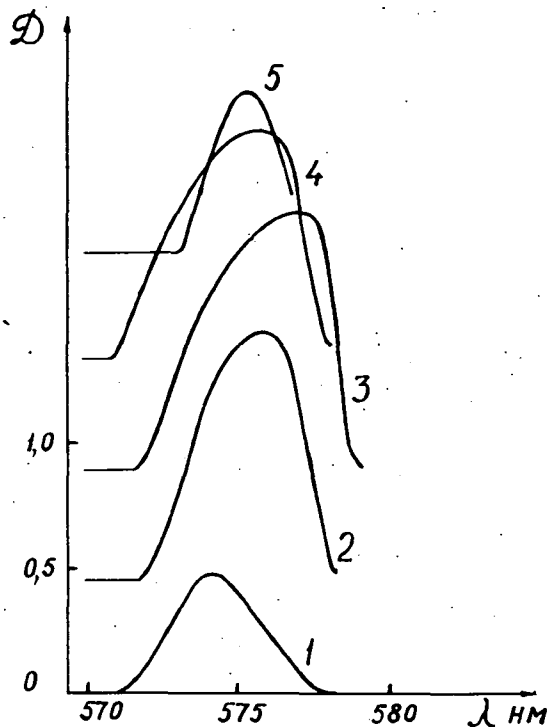


Рис. 2. Микрофотограммы спектра генерации раствора родамина 6Ж $E = 10-15 E_{\text{пор}}$ при моноимпульсном возбуждении. Последовательные спектры смещены по оси ординат. Интервал времени между спектрами: (1—2)—10 нсек, (2—3)—20 нсек, (3—4)—20 нсек, (4—5)—10 нсек.

быстрой подачи молекул на исходные для генерации уровни q_j . В обоих случаях смещение спектра определяется величиной отношения времени τ_j существования молекул в возбужденном состоянии к длительности θ_L^0 (или θ_L^{v*}) цепей колебательных релаксаций, показанных на рис. 3. Поэтому скорость релаксационного смещения спектра генерации должна следить за изменениями мощности накачки Φ_a , поскольку $\tau_j^{-1} = \sigma_j \Phi_j$, где σ_j —сечение вынужденного излучения, Φ_j —плотность поля фотонов в резонаторе и Φ_j пропорциональна величине Φ_a .*)

Использование описанной выше аппаратуры позволило исследовать эти зависимости. В качестве примера на рис. 4. представлены кривые смещения максимума спектра генерации раствора родамина 6Ж в этаноле, возбуждаемого излучением второй гармоники лазера на неодимовом стекле при двух значениях энергии импульса накачки. Штриховой линией на

* Приведенные соотношения справедливы для мощностей накачки, при которых вероятность вынужденного излучения $\sigma_j \Phi_j$ существенно превышает вероятность спонтанных переходов из возбужденного состояния A^* .

рисунке показано развитие импульса накачки с приближенным указанием его мощности. Легко видеть, что величина и направление смещения спектра генерации определяются мощностью накачки и направлением ее изменения.

Уменьшение мощности накачки примерно на порядок вызывает значительное уменьшение смещения спектров. Недостаточно точное измерение мощности накачки, достигающей кюветы с активным веществом, не позволило решить вопрос о пропорциональности величины смещения спектра генерации и мощности. Исследование этого вопроса затрудняется еще и влияниями поглощения в триплет-триплетном канале и изменениями краевых потерь в резона-

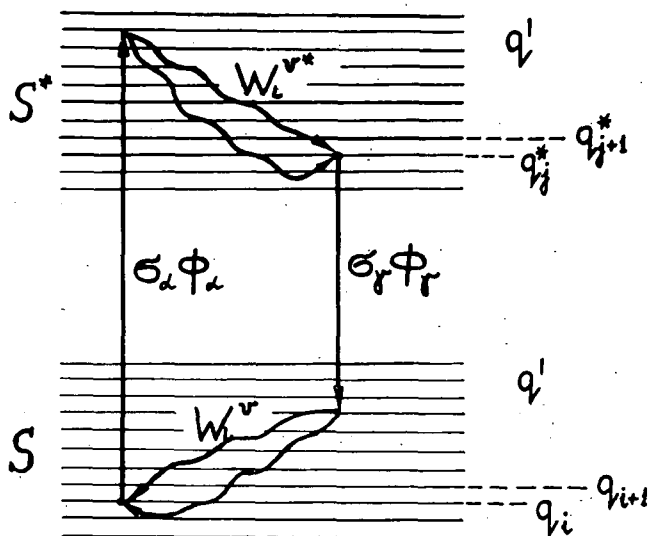


Рис. 3. Схема возможных переходов в исследуемых молекулах.

торе (см. ниже). Значения скоростей смещения спектров от 1 до $5 \text{ см}^{-1}/\text{нсек}$ отвечают (по принятому нами в [5] способу оценки) скоростям релаксации порядка $\sim 10^{-12} - 10^{-11} \text{ сек}^{-1}$. Эти данные хорошо согласуются с результатами [5] и измерениями Рентцеписа и др. [8], определивших эту величину по параметрам генерации при пикосекундном возбуждении.

3. Для оценки возможного влияния на смещение спектров генерации поглощения $T \rightarrow T^*$ в триплетном канале можно воспользоваться результатами нашего исследования [9], (рис. 5) генерации растворов родамина 6Ж при возбуждении пугами пикосекундных импульсов, предпринятого в связи с высказанной в [3] гипотезой о возможной определяющей роли этого поглощения. Из рис. 5. видно, что поглощение $T \rightarrow T^*$ вызывает *синее* смещение спектров генерации этанольных растворов родамина 6Ж, которое развивается в течение 20—40 нсек и остается практически неизменным, достигая величины в $5 - 10 \text{ см}^{-1}$ при пересчете на условия рассматриваемых здесь опытов при моноимпульсной накачке. Результаты, полученные при пикосекундном возбуждении, также, по-видимому, свидетельствуют о том, что возможные обратимые фотохимические процессы в

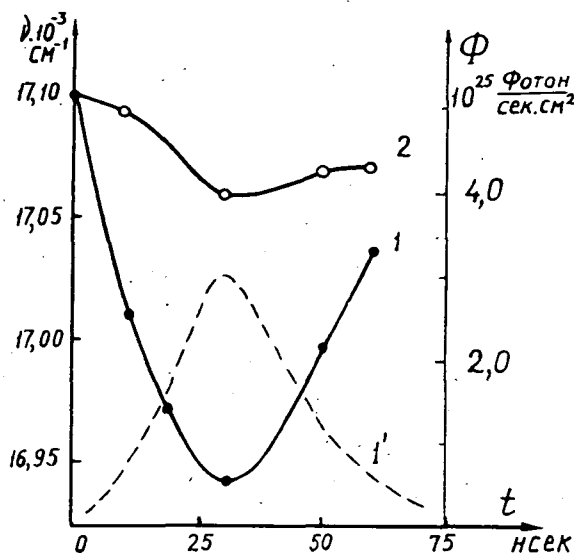


Рис. 4. Кривые смещения максимума спектров генерации раствора родамина 6Ж в этаноле. Кривая 1 — при накачке в 20—15 раз превышающая пороговую. Кривая 2 — 2—1,5 порога. 1' — развитие импульса накачки для первой кривой (накачка второй гармоникой моноимпульсного неодимового лазера).

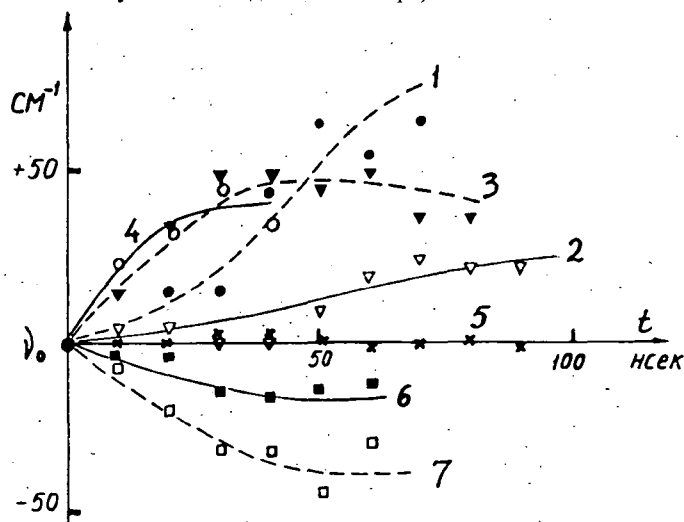


Рис. 5. Кривые смещения максимумов последовательных спектров генерации 1 — раствор родамина Б в этаноле, $\nu_0 = 16700 \text{ см}^{-1}$; 2 — раствор родамина 6Ж в этаноле, $\nu_0 = 17600 \text{ см}^{-1}$; 3 — раствор родамина 6Ж в этаноле, $\nu_0 = 17700 \text{ см}^{-1}$; 4 — раствор родамина 6Ж в глицерине, $\nu_0 = 17400 \text{ см}^{-1}$; 5 — раствор родамина 6Ж в этаноле, $\nu_0 = 17700 \text{ см}^{-1}$; мощность излучения накачки на порядок меньше, по сравнению с кривой 3; 6 — раствор криптоцианина в глицерине, $\nu_0 = 13500 \text{ см}^{-1}$; 7 — раствор криптоцианина в глицерине, $\nu_0 = 13700 \text{ см}^{-1}$. Четные NN кривых — резонатор образован выходной стенкой кюветы и зеркалом $R=98\%$; нечетные NN кривых — резонатор образован стенками кюветы. Кривые 1—5: накачка второй гармоникой, 6—7 — основным излучением рубинового лазера с синхронизацией мод.

активном растворе не могут в совокупности с триплет-триплетным поглощением являться причиной красного смещения спектров генерации при моноимпульсном возбуждении. Таким образом поглощение в триплет-триплетном канале вызывает лишь *ослабление* релаксационного смещения спектров генерации растворов родамина 6Ж. Это влияние должно быть особенно существенно при малой мощности накачки.

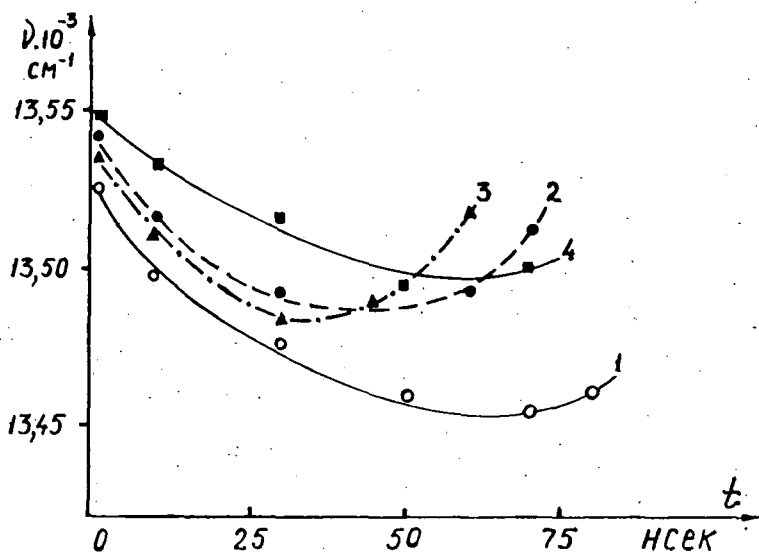


Рис. 6. Кривые смещения максимумов спектров генерации растворов криптоцианина: 1 — в глицерине, 2 — в этиленгликоле, 3 — в этаноле и 4 — в ацетоне (накачка излучением моноимпульсного рубинового лазера).

В случае же глицеринового раствора криптоцианина смещение вследствие поглощения $T \rightarrow T^*$ совпадает по направлению с релаксационным и имеет несколько большие значения, достигая $30\text{--}35\text{ см}^{-1}$, причем не было получено дополнительных данных для оценки вклада поглощения $T \rightarrow T^*$ при переходе к условиям моноимпульсного возбуждения. Тем не менее, сопоставление кривых смещения спектров растворов криптоцианина в разных растворителях (рис. 6) свидетельствует о том, что при малой вязкости раствора кривые смещения следят за мгновенной мощностью моноимпульса накачки, т. е. имеют, хотя бы отчасти, релаксационную природу. В глицериновых растворах, характеризующихся большой длительностью и устойчивостью триплетного состояния T , обратное смещение, которое могло бы быть приписано влиянию релаксационных смещений, выражено слабо.

4. Для оценки степени влияния краевых потерь в резонаторе на спектральную кинетику генерации было измерено развитие во времени угловой расходимости излучения генераторов на растворах родамина 6Ж и 3-диметиламино-6-метиламино- N -метилфталимида. Измерения показали приблизительно одинаковую кинетику расходимости для обоих указанных веществ, хотя генерация

второго вещества, обладающего однородно уширенными релаксационными спектрами, не испытывает согласно [5] смещения спектров генерации. На рис. 7. для раствора родамина 6Ж представлены кривые угла расходимости и смещения максимума спектра генерации во времени. Сопоставление показывает, как и ожидалось, практическое отсутствие корреляции между этими данными, что, по-видимому, исключают механизм смещения спектров, связанный с формированием поля внутри резонатора. О том же свидетельствует отсутствие изменений кинетики спектров генерации лазера на растворе родамина 6Ж при переходе от плоского резонатора к полуконфокальному.

Тем не менее, следует отметить, что изменения акустики поля внутри резонатора широкополосного лазера (например, рис. 7., кривая 1) могут в известной

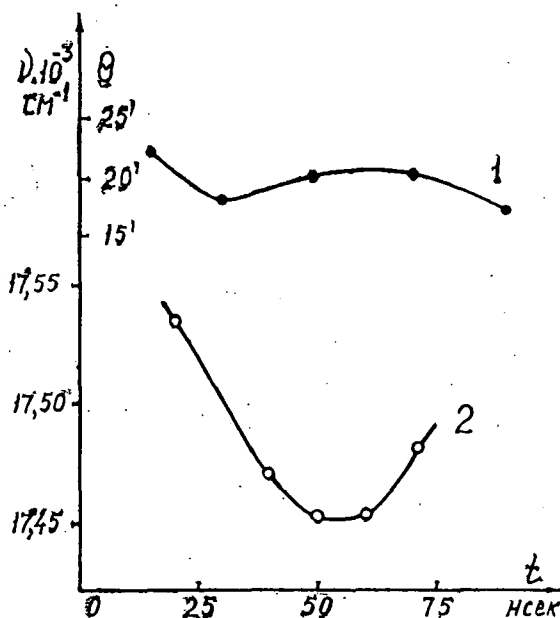


Рис. 7. Кривые изменения угла расходимости (1) и смещения максимума спектра генерации (2) раствора родамина 6Ж в этаноле (накачка второй гармоникой моноимпульсного неодимового лазера).

степени влиять на спектральную кинетику генерации растворов сложных органических соединений, особенно для систем с сильно перекрывающимися спектрами поглощения и флуоресценции. Действительно, в начале импульса генерации в процессе формирования поля в резонаторе красное смещение спектра излучения, вызванное уменьшением краевых потерь, совпадает по направлению с релаксационным смещением, усиливая его. Далее, действуя в противоположном направлении, изменения каустики поля в резонаторе только искажают кинетику спектра генерации, определяемую релаксационными процессами в молекулах активного вещества (см. рис. 7.).

Отметим здесь, что при определенных параметрах лазеров и, в частности, при высоких коэффициентах отражения обо-

их зеркал это влияние может приводить к сильному ослаблению обратного хода смещения спектров генерации и даже к его полному исчезновению.

5. Существование рассматриваемого красного смещения спектра генерации для растворов веществ, характеризующихся неоднородно уширенными конфигурационными вибранными спектрами, в растворителях различного типа, и отсутствие этого явления у веществ с однородно уширенными релаксационными спектрами независимо от типа растворителя, указывает на относительно слабое влияние межмолекулярных взаимодействий на спектральную кинетику излучения. Об этом также свидетельствует подобие кривых кинетики смещения спектра генерации растворов родамина 6Ж в глицерине и этаноле при

изменении температуры растворов в широких пределах. Глицериновые растворы исследовались в интервале температур 300—420 °K, этанольные — в интервале температур 160—300 °K. В этих диапазонах температур вязкость исследованных растворов изменялась более чем на порядок. Отметим, что смещение спектров наблюдалось также и в твердых этанольных растворах ($T < 180$ °K), в которых ориентационные релаксации сольватной оболочки практически отсутствуют. Необходимо отметить, что помимо синего смещения суммарного спектра генерации при понижении температуры наблюдалось некоторое сужение суммарной полосы и мгновенных спектров излучения, по-видимому, обусловленное комплексом резонаторных и спектральных факторов, возникающих при охлаждении растворов.

6. В ряде работ [4, 10, 11] красное смещение спектра генерации лазеров на растворах красителей связывают с нестационарным взаимодействием поля излучения с инверсной средой в резонаторе. В связи с этим следует заметить, что в рамках приближений, в которых рассматривается это явление, подобная зависимость частот генерации от времени при моноимпульсном возбуждении должна быть универсальной и характерной для любых широкополосных систем, что противоречит данным о неизменности спектров генерации растворов веществ, характеризующихся однородно уширенными спектрами.

SPECTRAL KINETICS OF ORGANIC DYE LASERS

B. S. Neporent, V. B. Shilov, G. V. Lukomskii, V. V. Kryukov

Time dependence of Rhodamin 6G and Cryptocyanin dye laser spectra excited with giant pulse laser and their second harmonics were investigated using a streak camera. Experimental results are explained supposing intramolecular vibrational relaxation processes.

Литература

- [1] Bass, M., J. I. Steinfeld: IEEE J. of Quantum Electronics, QE-4, 53 (1968).
- [2] Gibbs, W. E. K., H. A. Kellock: IEEE J. of Quantum Electronics, QE-4, 293 (1968).
- [3] Farmer, G. I., B. G. Guth, J. M. Taylor, M. R. Kagan: Appl. Phys. Lett., 12, 136 (1968).
- [4] Vrehen, Q. H. F.: Opt. Comm., 3, 144, (1971).
- [5] Непорент Б. С., Шилов В. Б.: Опт. и спектр., 30, 1074 (1971).
- [6] Непорент, Б. С., Шилов В. Б., Лукомский Г. В.: XVII съезд по спектроскопии, Тезисы докладов, стр. 37, Минск, 1971 г.
- [7] Непорент Б. С., Крюков В. В., Лукомский Г. В., Шилов В. Б.: Тезисы докл. на VI Всес. конф. по нелинейной оптике, Минск, 1972, стр. 107.
- [8] Rentzepis, P. M., M. R. Topp, R. P. Jones, J. Jortner: Phys. Rev. Lett., 25, 1742 (1970).
- [9] Непорент Б. С., Шилов В. Б., Лукомский Г. В., Крюков В. В.: Всесоюзный симпозиум «Физические основы управления частотой вынужденного излучения», Тезисы докладов, Киев, 1972 г., стр. 111—112.
- [10] Rapp, W.: Z. Naturforsch., 26a, 1519 (1971).
- [11] Береза В. Н., Гандельман И. Л., Николаенко А. Н., Тихонов Е. А.: Всесоюзный симпозиум «Физические основы управления частотой вынужденного излучения», Тезисы докладов, Киев, 1972, стр. 27.

ABSORPTION AND FLUORESCENCE SPECTRA OF MONOMERS, DIMERS AND POLYMERS OF CHLOROPHYLL-a IN SOLUTION

By

By G. S. SINGHAL*, L. SZALAY and E. TOMBÁ CZ

Institute of Biophysics, József Attila University, Szeged, Hungary

(Received January 15, 1973)

The absorption spectrum of a fresh solution of chlorophyll-a in hexane at 20°C has peaks at about 430 and 665 nm, and a strong and a very weak shoulder at about 675 and 450 nm. After 4 days of storage at 5 °C the shoulder at 450 nm develops into a strong band and a new band appears at 748 nm, while the two bands and the strong shoulder observed in fresh solutions decrease considerably.

The fluorescence maximum of a fresh solution is at 667 nm when excited by light of 430 nm and at 685 nm when excited by 450 nm. After storage for 4 days, the main fluorescence peak by excitation with 450 nm is at 668 nm with a very weak peak at 755 nm, and by excitation with 430 nm it is at the same position as observed for fresh solution.

The results are explained by ascribing the absorption peaks at 430 and 675 nm to monomers, the peak at 665 and 748 nm to dimers and to polymers, respectively. The peak observed at 450 nm is common for dimers and polymers. The fluorescence maxima of monomers, dimers, and polymers are at 667, 685, and 755 nm, respectively.

Introduction

The study of the absorption and fluorescence spectra of chlorophyll-a in solutions is important for the understanding its *in vivo* spectra. Chlorophyll-a *in vivo* exists in different forms. Both pigment-pigment and pigment-lipoprotein interactions have been suggested to explain the appearance of the different pigment forms.

AMSTER and PORTER [1], TOMITA [2] and SAUER *et al.* [3] studied the aggregation of chlorophylls in hydrocarbon and non-polar solvents. The dimer peak was observed between 650 and 690 nm and the polymer peak at about 745 nm. QUINLAN [4] studied the spectrum of chlorophyll-a in aqueous formamide solution to find the influence of the linkage of amide on the dimerization of chlorophyll-a.

It seems to be clarified that chlorophyll-a dimers have their red absorption peak between 680 and 690 nm, the polymers (including colloidal and microcrystalline particles) between 740 and 750 nm. The blue peak of the dimers in carbon tetrachloride was reported at 441 nm [5] and in aqueous formamide at 462 [1].

The fluorescence of chlorophyll-a dimers in solution was studied by BROYDE

* Present address: Jawaharlal Nehru University, School of Life Sciences, New Mehrauli Road, New Delhi-57, India

and BRODY [6] and AMSTER [5]. Both in [6] and [5] low temperature fluorescence of dimers were reported.

In this paper the absorption and fluorescence spectra of dimers in *n*-hexane at room temperature and the appearance of a fluorescent polymer are reported.

Experimental

Chlorophyll-*a* was prepared with a method suggested by STRAIN [7]. The purity was checked by comparing the ratios of the heights of the blue maximum to the red one and that of the red maximum to the minimum with the values given in [8]. Freshly distilled *n*-hexane of analytical grade was used as solvent. The concentration of the solution was 10^{-4} M. The absorption spectra were determined with a grating photoelectric spectrophotometer Optica Milano CF-4 and the fluorescence spectra with an instrument assembled in the laboratory. The fluorescence was measured on the lightexposed side of the cell of 0.1 cm thickness. The fluorescence spectra were corrected for reabsorption of fluorescence and photomultiplier response. The solutions were stored at 5 °C.

Results and discussion

In Figs. 1 and 2 the absorption spectra of a fresh solution (measured in 2–4 hours after preparation) and of solutions stored during two days and four days are shown. On ageing, aggregation of chlorophyll-*a* occurs. The bands at 430 and 675 nm are monomer bands, but also in fresh solutions there are dimers with absorption band at 665 nm (in the blue band the dimer peak is hidden within the monomer band).

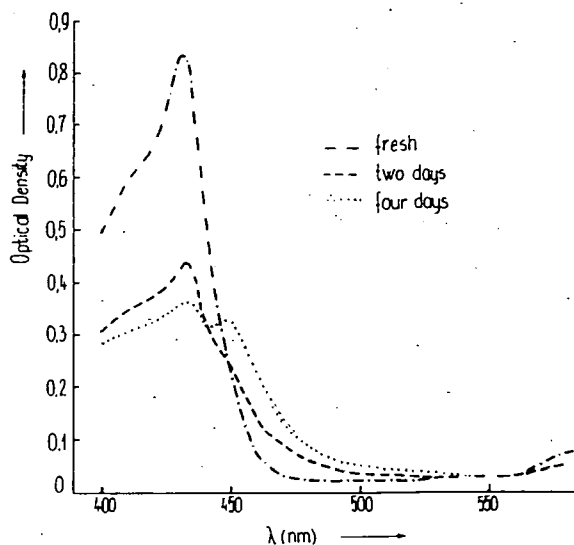


Fig. 1. Blue band of the absorption of chlorophyll-*a* in *n*-hexane

In two days both monomer and dimer bands decrease and a polymer band at 748 nm develops. In the absorption spectrum of the 2 days old solution the dimer band (closely together with the polymer band) begins to appear also in the blue band at 447–450 nm. The polymer band at 748 nm becomes very high after 4 days of storage and, simultaneously, a low dimer band is seen at 665 nm, while the monomer band at 675 nm practically disappears. In the blue band the polymer peak develops at 450 nm. After four days no further change was found in the absorption spectrum.

In Fig. 3 the fluorescence

spectra are shown; the samples were kept under the same conditions as before. The fluorescence spectrum excited with 430 nm wavelength does not change with the time of storage. At 430 nm the peak of the monomer form of chlorophyll-a is found and in this region the aggregated forms developing during storage, obviously, practically do not absorb. The maximum of fluorescence is found at 667 nm. The fluorescence excited with 450 nm, however, shows considerable changes during the time of storage. In fresh solutions this spectrum compared with the former one

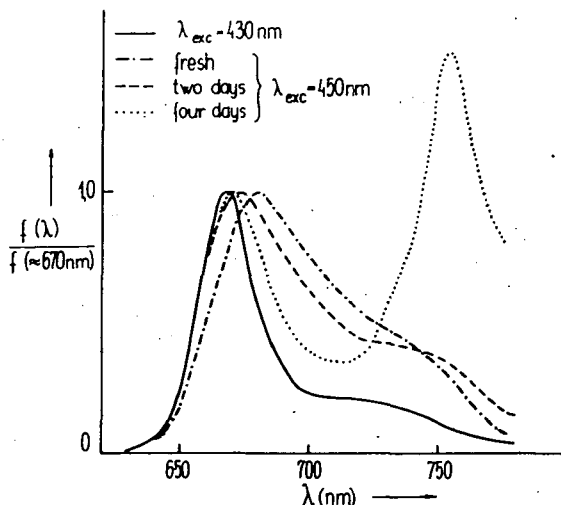


Fig. 2. Red band of the absorption of chlorophyll-a in *n*-hexane

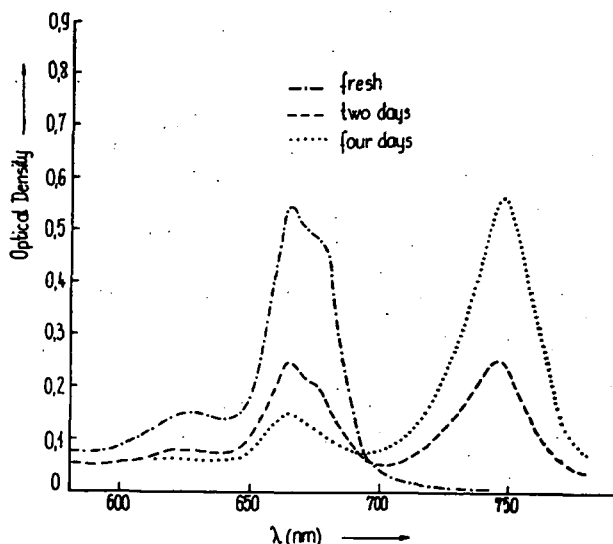


Fig. 3. Fluorescence spectrum of chlorophyll-a in *n*-hexane

shows an enhancement at longer waves, demonstrating the appearance of fluorescent aggregates. This is in accordance with the absorption spectrum which exhibits a dimer and (very close to it) a polymer absorption band. In 4 days old solutions the structure of fluorescence spectrum is completely changed, a new polymer fluorescence band emerges at 755 nm. Simultaneously, the relative intensity of monomer and dimer fluorescence decreases.

The absorption and fluorescence maxima of the different forms of 10^{-4} M chlorophyll-a in *n*-hexane at 20°C in nm are the following:

	monomer	dimer	polymer
absorption			
blue	433	447	450
red	675	665	748
fluorescence	667	685	755

These results demonstrate that in a non-polar solvent, *n*-hexane, the different states of aggregation (monomer, dimer, polymer) can be coexisting in a single system. At 20°C the proportion of these species depends upon the time for which the solutions have been allowed to stand after their preparation. In the absorption the peak positions of the different species could not be precisely determined because of the strong overlap of the components.

References

- [1] Amster, R. L., G. Porter: Proc. Roy. Soc. 296, 38 (1966).
- [2] Tomita G.: Biophysik 4, 296 (1968).
- [3] Sauer, K., T. R. Lindsay-Smith, A. T. Schults: J. Am. Chem. Soc. 88, 2681 (1966).
- [4] Quinlan, K. L.: Arch. of Biochem. and Biophys. 127, 31 (1968).
- [5] Amster, R. L.: Photochemistry and Photobiology 9, 331 (1969).
- [6] Brody, S. B., S. S. Brody: J. Chem. Phys. 46, 3334 (1967).
- [7] Strain, H. H., M. R. Thomas, J. J. Katz: Biochim. Biophys. Acta 75, 306 (1963).
- [8] Bellamy, W. D., M. E. Lynch: General Electric Laboratory Report No. 63-RL-3469G (1963).

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МОНОМЕРОВ, ДИМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ ХЛОРОФИЛЛА-а В РАСТВОРАХ

Г. С. Сингал, Л. Салаи и Э. Томбач

Свежеприготовленный раствор хлорофилла-а в гексане при 20°C имеет максимумы поглощения при 430 и 666 нм, и плечо при 675 и 450 нм. Через 4 дня хранения раствора при 5°C на месте плеча появляется хорошо выраженная полоса при 450 нм, и новая полоса при 748 нм с одновременным уменьшением основных полос и сильно выраженного плеча, наблюдаемых в свежем растворе.

Максимумы спектра люминесценции свежеприготовленного раствора при λ (возб.) 430 и 450 нм находятся при 667 и 685 нм соответственно. У четырехдневных растворов при λ (возб.) 450 нм наблюдается максимум при 668 нм и слабая полоса при 755 нм, а при λ (возб.) 430 нм главная полоса люминесценции совпадает с максимумом для свежего раствора.

Полученные экспериментальные данные объясняются тем, что полосы поглощения при 430 и 675 нм принадлежат мономерам, а полосы при 665 и 748 нм характерны для димеров и полимеров хлорофилла. Полоса при 450 нм общая для димеров и полимеров. Полосы люминесценции мономеров, димеров и полимеров находятся при 667, 685 и 755 нм соответственно.

EINE WEITERE VERALLGEMEINERUNG DER THEORIE DER KONZENTRATIONSDEPOLARISATION MIT AKTIVER SPHÄRE FÜR DEN FALL DER PHOTOLUMINESZENZSELBSTAUSLÖSCHUNG

Von

C. BOJARSKI und J. DUDKIEWICZ

Physikalisches Institut der Technischen Hochschule Gdańsk, Polen

(Eingegangen am 27. November 1972)

Eine weitere Verallgemeinerung der JABŁOŃSKISCHEN Konzentrationsdepolarisationstheorie wurde in Anlehnung an das Modell mit aktiver Sphäre für den Fall der Konzentrationslöschung durchgeführt. Es wurde angenommen, daß für die Konzentrationslöschung neben der strahlungslosen Energieübertragung von angeregten Monomeren zu den nichtlumineszierenden Dimeren, auch die Energieübertragung zwischen den Monomeren selbst verantwortlich ist. Der so erhaltene Ausdruck für die Emissionsanisotropie r/r_0 wurde mit den experimentell ermittelten Werten der Konzentrationsdepolarisation der Photolumineszenz von Rhodamin 6G und Na-Fluoreszein in Wasser-Glycerin-Mischlösung verglichen. Für die spektroskopisch ermittelten kritischen Konzentrationswerte c'_0 und c''_0 konnte für die Konzentrationsdepolarisation eine genügende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment festgestellt werden. Dagegen zeigte der Vergleich der Konzentrationsabhängigkeit der Quantenausbeute η/η_0 dieser Systeme mit der Löschungstheorie mit aktiver Sphäre, daß in diesem Fall die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment nur für ungefähr um eine Größenordnung niedrigere c''_0 -Werte als die aus den spektroskopischen Untersuchungen hervorgehenden erreicht werden kann. Dies bedeutet, daß die Konzentrationslöschung in den untersuchten Systemen wesentlich größer ist als es die sich auf die Annahme der unmittelbaren Energieübertragung von D^* zu D_{II} in einem Schritt stützende Theorie voraussieht.

Einführende Bemerkungen

Letztens [1] haben wir die JABŁOŃSKISCHE [2, 3] Theorie der Konzentrationsdepolarisation der Photolumineszenz (KDP) verallgemeinert, indem wir die durch die Anwesenheit von nichtlumineszierenden Dimeren in der Lösung verursachte Selbstlöschung berücksichtigt haben. Für die Emissionsanisotropie haben wir dort den folgenden Ausdruck erhalten

$$\frac{r_0}{r} = 1 + \left[\frac{(xv)^2}{2(xv - 1 + e^{-xv})} - 1 \right] \frac{1 - e^{-\frac{x}{2}(1-x)}}{\frac{x}{2}v(1-x)} \quad (1)$$

Hierbei bedeuten: $v = v \cdot c$ die mittlere Zahl der aktiven Moleküle D im Volumen der aktiven Sphäre v , c die Konzentration der D -Moleküle, $x = c'_0/c''_0$ das Verhältnis der die Strahlungslose Energieübertragung von angeregten zum nichtangeregten Monomer ($D^* \rightarrow D$) und von D^* zum Dimer D'' betreffenden kritischen Konzentrationen, $x = c'/c = c'/(c' + 2c'')$ den Monomergehalt in der Lösung, wobei c' bzw.

c'' die Monomeren- bzw. Dimerenkonzentration bedeuten, r und r_0 sind die Emissionsanisotropien [4], die den Polarisationsgraden p und p_0 (p_0 — der Grundpolarisationsgrad) entsprechen. Den Ausdruck (1) haben wir mit den experimentell ermittelten Werten der KDP von Rhodamin 6G in Wasser-Glyzerin Mischlösungen verglichen; eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment wurde nur für niedrige Konzentrationen festgestellt. Im Bereich großer c -Werte, in dem der Repolarisationsffekt beobachtet wird, liegen die theoretischen r/r_0 -Werte deutlich unterhalb der entsprechenden experimentellen Werte (vergl. [1], Kurve 2 in Abb. 2), obwohl der qualitative Charakter der Funktion (1) den experimentell ermittelten r/r_0 -Änderungen entspricht. Den Vergleich des Ausdrucks (1) mit den experimentellen Ergebnissen haben wir für die spektroskopisch ermittelten [5] Werte c'_0 , c''_0 und x durchgeführt.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist, den Ausdruck (1) für den Fall zu verallgemeinern, daß neben der Löschung der Anregungsenergie durch Dimere auch Löschung durch strahlungslose Energieübertragung zwischen den Monomeren¹ möglich ist, und die neue Version der Theorie mit dem Experiment zu vergleichen.

Emissionsanisotropie

Mit der Annahme, daß die Löschung der Anregungsenergie ausschließlich bei ihrer Übertragung zwischen den Monomeren stattfindet, haben wir schon früher [9] für die Emissionsanisotropie den Ausdruck

$$\frac{r_0}{r} = \frac{v^2 \cdot \frac{s}{s+1} \cdot {}_1F_1(1, s+2, -v)}{2(v-1+e^{-v}) - \frac{v^2}{s+1} {}_1F_1(1, s+2, -v)} \quad (2)$$

erhalten. Hierin ist

$${}_1F_1(1, s+2, -v) = 1 - \frac{v}{s+2} + \frac{v}{s+2} \cdot \frac{v}{s+3} - \frac{v}{s+2} \cdot \frac{v}{s+3} \cdot \frac{v}{s+4} + \dots \quad (3)$$

eine degenerierte, hypergeometrische Funktion und es gilt $s = k_D/k_q$, wobei mit k_{DD} und k_q die Geschwindigkeitskonstanten der strahlungslosen Energieübertragung bzw. der inneren Konversion bezeichnet wurden.

Es sei bemerkt, daß der in (1) auftretende Faktor

$$\frac{1 - e^{-\frac{x}{2}v(1-x)}}{\frac{x}{2}v(1-x)} \quad (4)$$

die Konzentrationslöschung durch Dimere charakterisiert, während der in Klammern erscheinende Ausdruck

$$\frac{(xv)^2}{2(xv - 1 + e^{-xv})} \quad (5)$$

¹ Diese Art von Anregungsenergielöschung wurde von mehreren Autoren angenommen [6–12].

die durch die Energieübertragung zwischen den Monomeren bedingte Konzentrationsdepolarisation beschreibt. Um gleichzeitig die Löschung der Anregungsenergie infolge ihrer Übertragung sowohl auf die nichtlumineszierenden Dimere als auch zwischen den Monomeren zu berücksichtigen, ist an Stelle des in (1) vorkommenden Ausdrucks (5) die Formel (2) einzusetzen und gleichzeitig in der letzteren v durch xv zu ersetzen. Folglich erhalten wir zuletzt

$$\frac{r_0}{r} = 1 + \left[\frac{(xv)^2 \cdot \frac{s}{s+1} \cdot {}_1F_1(1, s+2, -xv)}{2(xv-1+e^{-xv}) - \frac{(xv)^2}{s+1} {}_1F_1(1, s+2, -xv)} \right] \quad (6)$$

$$\times \frac{1 - e^{-\frac{\kappa}{2}v(1-x)}}{\frac{\kappa}{2}v(1-x)}.$$

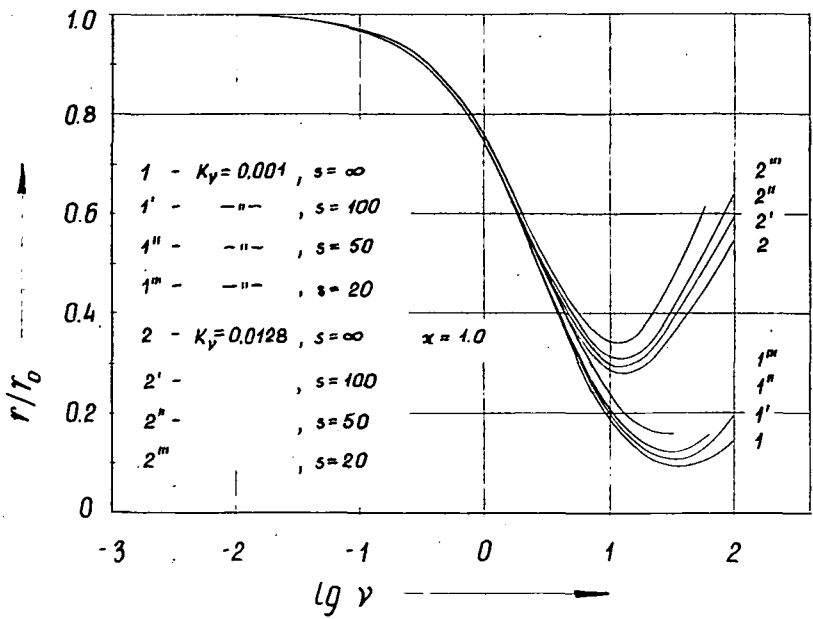
Im Fall, wenn die Geschwindigkeitskonstante für innere Konversion gegen jene für Anregungsenergieübertragung vernachlässigbar klein ist ($k_q \ll k_{DD}$ d. h. $s \rightarrow \infty$), geht (6) in den vorher erhaltenen Ausdruck (1) über. Gleichung (6), die die Konzentrationsabhängigkeit der Emissionsanisotropie beschreibt, ist verhältnismäßig kompliziert.

Außer der der Konzentration c proportionalen, unabhängigen Veränderlichen v enthält (6) die Parameter $\kappa = c'_0/c''_0$, $s = k_{DD}/k_q$ und die Veränderliche x ; die Werte von x sind für die einzelnen v (einzelnen c) durch die Gleichgewichtskonstante des dimerenbildungsprozesses² $K = c''/c'^2$ eindeutig bestimmt.

Folglich ist es günstig, den Ausdruck (6) für verschiedene Werte der dimensionslosen Dimerisationskonstanten k_v , (die mit der Konstanten K mittels der Formel $K_v = Kc'_0/(1,327)^3$ verbunden ist, (vergl. Ausdrücke (8)–(11) und (15) in [1]), sowie für verschiedene κ und s darzustellen. In Abb. 1 sind die theoretischen r/r_0 Kurven (6) dargestellt, die die Konzentrationsabhängigkeit der Emissionsanisotropie für verschiedene Werte von K_v , κ und s beschreiben und durch numerische Berechnungen mit dem Rechenautomaten „Odra 1304“ ermittelt wurden.

Sämtliche r/r_0 -Kurven besitzen Minima im Bereich großer Konzentrationen (wenn $K_v > 0$). Diese Minima wandern mit abnehmendem K_v und κ und mit steigendem s in Richtung wachsender v und ihre Werte nehmen dabei ab. Die Form der r/r_0 -Kurven für verschiedene K_v und s -Parameterwerte stimmt mit dem r/r_0 -Verlauf überein, den die neue KDP-Theorie für veränderliche Parameter K_v und α_0 voraussieht [13, 14]. Diese Analogie könnte auf folgende Weise erklärt werden: die Gleichgewichtskonstanten K_v und K_v sind einander proportional und die Parameter s und α_0 haben eine ähnliche Bedeutung, denn beide beschreiben die Löschung der Anregungsenergie bei ihrer Übertragung zwischen den Monomeren.

² Es wird angenommen, daß in der Lösung nur Monomere und Dimere vorhanden sind und daß im betreffenden Konzentrationsbereich das Massenwirkungsgesetz erfüllt ist.



a — für verschiedene Werte von K_v , α und für $s = \infty$;

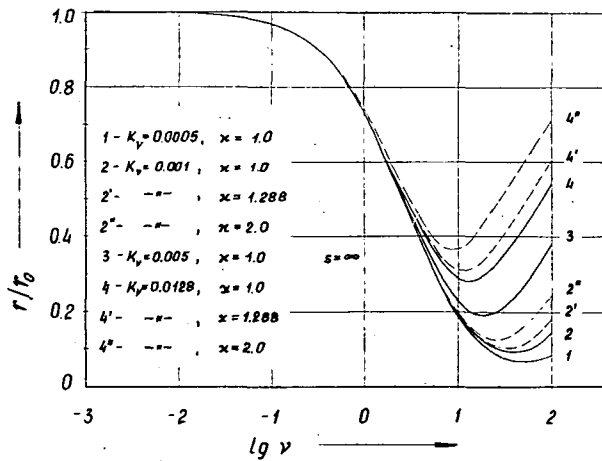


Abb. 1. Konzentrationsabhängigkeit der durch Ausdruck (6) gegebenen Emissionsanisotropie:
b — für verschiedene Werte von K_v , s und für $\alpha = 1.0$.

Vergleich mit dem Experiment und Diskussion

Für den Vergleich des Ausdrucks (6) mit den experimentellen Ergebnissen ist die Kenntnis der Konstanten c'_0 , c''_0 , s und des Wertes x für jede Konzentration c unumgänglich. Die Bestimmung der kritischen Konzentration c'_0 bereitet keine Schwierigkeiten, jedoch ist die Berechnung der kritischen Konzentration c''_0 für die Anregungsenergieübertragung von Monomeren zu Dimeren mit gewissen Schwierigkeiten verbunden, da hierzu die Ermittlung des Dimerenabsorptions-

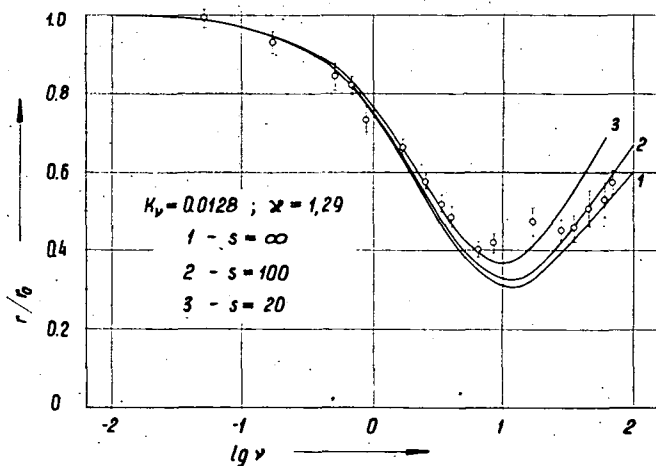


Abb. 2. Konzentrationsabhängigkeit der Emissionsanisotropie r/r_0 für das System I von Rhodamin 6G: \circ experimentelle Punkte, I Versuchsfehler, — theoretische Kurve (6).

spektrums [15, 5] erforderlich ist. Sowohl das Dimerenspektrum als auch die x -Werte für verschiedene Konzentrationen der aktiven Moleküle D in Lösungen können aus der Absorptionskurvenschar mit Hilfe der von FÖRSTER [16] und LEVSHIN [7] angegebenen Methode bestimmt werden, vorausgesetzt, daß eine genügend große Konzentrationsabhängigkeit der Absorptionsspektren vorliegt. Wenn die Absorptionsspektren sich mit der Konzentration nur wenig ändern oder die Absorptionsspektren der Monomeren und der Dimeren nur wenig voneinander separiert erscheinen, dann ist die Bestimmung der x -Werte (und demnach der Dimerenkonzentration c'') auf Grund spektroskopischer Untersuchungen praktisch unmöglich. In diesem Fall kann die Dimerenkonzentration c'' durch Messung der Konzentrationsabhängigkeit der Emissionsanisotropie und der Photolumineszenz-Quantenausbeute der betreffenden Systeme [17] bestimmt werden. In Abb. 2 ist der Ausdruck (6) mit den aus [18] entnommenen und die KDP von Rhodamin 6G in Wasser-Glyzerin Mischlösungen betreffenden experimentellen Ergebnissen für die in Tabelle 1 zusammengestellten Parameterwerte K_v , x , c'_0 , c''_0 und K verglichen. Die spektroskopisch ermittelten Werte K , c'_0 und c''_0 wurden [5] entnommen. Die theoretischen Kurven 1, 2, 3 entsprechen drei verschiedenen Werten des s -Parameters, der die Löschung der Anregungsenergie im Übertragungsprozess von D^* zu D charakterisiert. In der Abbildung sind außerdem die Experimentalfehler dargestellt. Diese

wurden als Summe der dreifachen Standardabweichung berechnet³, die durch Fluktuationen der gemessenen Drehwinkel-Werte des Arago-Kompensators sowie durch die Fehler der Bestimmung von r_0 bedingt ist.

Es ist zu sehen, daß die experimentellen Ergebnisse mit der KDP-Theorie der aktiven Sphäre nicht im ganzen Konzentrationsbereich gleich gut übereinstimmen; und zwar liegen im Bereich mäßiger Konzentrationen ($1 < v < 10$) die Meßpunkte genau auf der Kurve 3, die $s=20$ entspricht, dagegen für große Konzentrationen ($10 < v < 100$) längs der Kurve 2 ($s=100$).

Auch der Vergleich der gemessenen Konzentrationsabhängigkeit der Photolumineszenz-Quantenausbeute des gleichen Systems mit dem Ausdruck (4) zeigte, daß eine Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment nur für den Wert $\kappa=4,75$ erreicht werden kann, während der spektroskopisch ermittelte κ -Wert 1,29 beträgt (vergl. Bemerkungen hierzu in [1]). Es muß jedoch ausdrücklich betont werden, daß Formel (4) nur die Energieübertragung von D^* zu D in einem Schritt berücksichtigt und die Löschung der Anregungsenergie bei ihrer Übertragung zwischen den Monomeren außer Acht läßt. In Abb. 3 sind die der Arbeit [19] entnommenen experimentellen Werte der KDP von Na-Fluoreszein in Wasser-Glyzerin-Mischlösung mit (6) verglichen. Tabelle 1 enthält die für beide Systeme charakteristischen Parameter. Die in Abb. 3a und 3b dargestellten Ergebnisse, entsprechen zwei Serien von Lösungen und zwar mit der Viskosität $\eta_1=3,3$ poise (System I) und $\eta_2=0,43$ poise (System II) für die Temperatur $T=303^\circ\text{K}$. In beiden Fällen tritt der Repolarisationseffekt auf, der für Na-Fluoreszein in Wasser-Glyzerin-Mischung zum ersten Mal⁴ von SZALAY u. a. [20] festgestellt wurde.

Tabelle 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Wasser-Glyzerin-Mischlösungen von	C_0	C_0^{**}	C_0^{***}	K	K_v	κ^*	κ^{**}	R_0^*	R_0^{**}	R_0^{***}
	10^{-3} M/L			1/M	—	—	—	Å		
Rhodamin 6G	2,65	2,06	0,55	11,1	0,013	1,29	4,75	52,8	58,0	89,5
Na-Fluoreszein System I	2,8	1,97	0,07	0,083	0,0001	1,43	42,0	51,8	58,3	182
Na-Fluoreszein System II	5,35	3,75	0,39	0,54	0,0012	1,43	13,8	42,0	47,3	101

* — bestimmt nach den spektroskopischen Daten

** — bestimmt aus dem Vergleich zwischen Experiment und Ausdruck (4)

Aus Abb. 3 ist zu ersehen, daß für die in Tabelle 1 angegebenen Werte K_v und κ sowie für einen gewählten s -Wert die Übereinstimmung zwischen Experiment und

³ Um die Werte der Experimentalfehler ebenfalls in Abb. 3a darstellen zu können, sind in diesen die dreifachen Standardabweichungen enthalten, während die in Abb. 3b und 4 dargestellten Fehler nur der einfachen Standardabweichung entsprechen.

⁴ Vergl. auch die Arbeiten [21, 22].

Theorie im ganzen Konzentrationsbereich zufriedenstellend ist. Es muß jedoch betont werden daß, ähnlich wie bei Rhodamin 6G, die für beide Systeme des Na-Fluoreszeins aus dem Vergleich des experimentellen und des theoretischen Verlaufs der Konzentrationsabhängigkeit der Quantenausbeute bestimmten κ -Werte von den auf Grund spektroskopischer Untersuchungen ermittelten stark abweichen (vergl. die Spalten 7 und 8).

In Abb. 4 sind die experimentell ermittelten Werte von η/η_0 des von Na-Fluoreszein Systems II mit der theoretischen Kurve (4) für denselben κ -Wert, der für r/r_0 angenommen wurde, verglichen. Die Versuchsergebnisse darstellenden

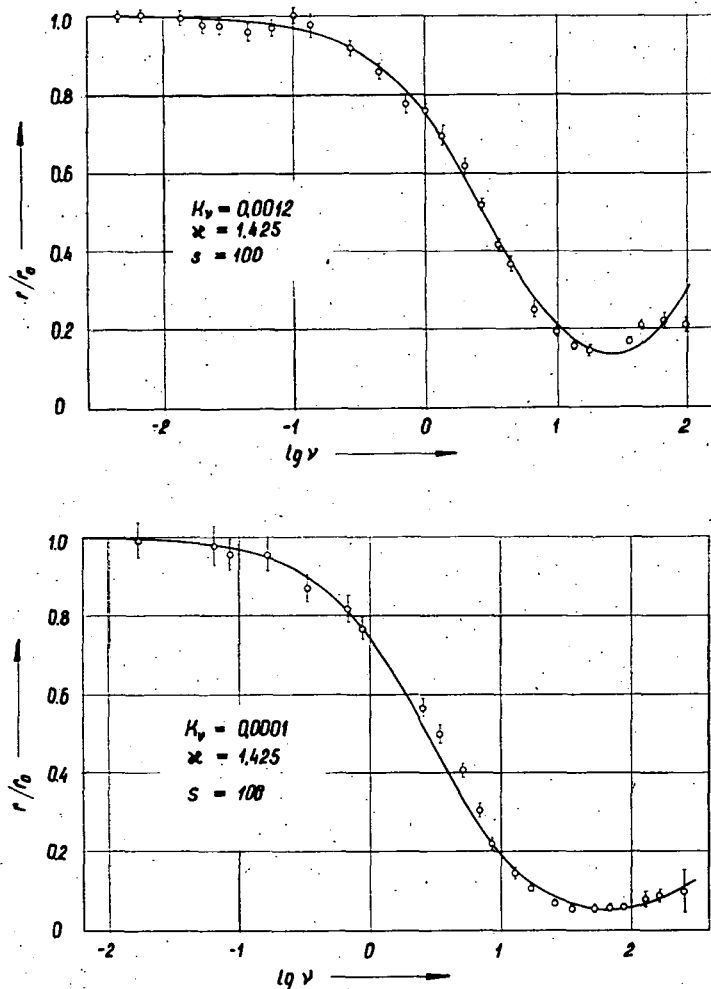


Abb. 3. Konzentrationsabhängigkeit der Emissionsanisotropie r/r_0 für Wasser-Glyzerin-Mischlösungen von Na-Fluoreszein; a — System I; b — System II; ○ experimentelle Punkte, I Versuchsfehler, — theoretische Kurve (6).

Punkte liegen weit unterhalb der theoretischen Kurve, was ein Beweis dafür ist, daß die Löschung der Anregungsenergie wirksamer ist als es die durch (4) dargestellte Theorie voraussieht. Wird bei der Herleitung von (4) die Möglichkeit der Energieübertragung zu den Dimeren in mehreren Schritten nicht berücksichtigt, so sind kleinere c'_0 -Werte anzunehmen, um eine Übereinstimmung mit dem Experiment

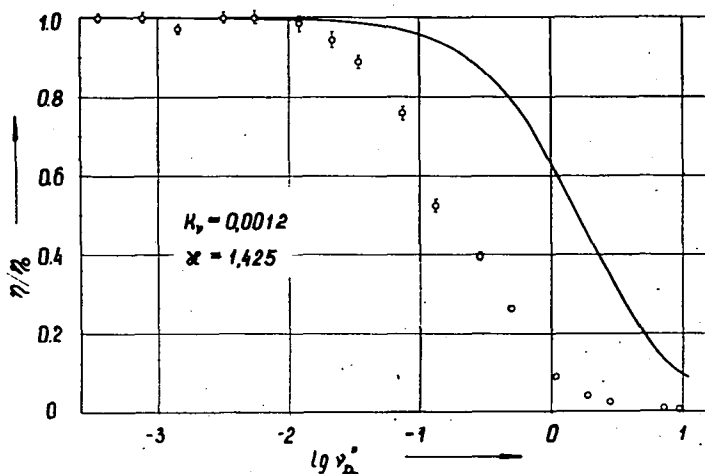


Abb. 4. Konzentrationsabhängigkeit der Quantenausbeute η/η_0 für das System II von Na-Fluorescein; \circ experimentelle Punkte, I Versuchsfehler, — theoretische Kurve (4).

zu erzielen (vergl. Tab. 1). Demnach kommt man bei der Annahme der Energieübertragung in einem Schritt zu viel größeren kritischen Entfernungen R'_0 als die aus den spektroskopischen Untersuchungen hervorgehenden. Eine ähnliche Gesetzmäßigkeit konnte auch für die übrigen Systeme beobachtet werden. Die zugehörigen R'_0 -Werte wurden in Tab. 1 mit aufgeführt.

* * *

Die Arbeit wurde teilweise von der Polnischen Akademie der Wissenschaften (Wrocław) unterstützt.

Literatur

- [1] Bojarski, C., J. Dudkiewicz, H. Prusko: Acta Phys. et Chem. Szeged 18, 3. (1972)
- [2] Jabłoński A.: Acta Phys. Polon. 14, 295 (1955); 17, 481 (1958).
- [3] Bojarski, C.: Bull. Acad. Polon. Sci. Cl. III 6, 719 (1958).
- [4] Jabłoński, A.: Acta Phys. Polon. 16, 471 (1957).
- [5] Bojarski, C., J. Kusba, G. Obermüller: Z. Naturforsch., 26a, 255 (1971).
- [6] Vavilov, S. I.: J. Phys. USSR. 7, 141 (1943).
- [7] Levshin, V. L., J. G. Baranova: Optika i Spekr., 6, 55 (1959).
- [8] Galanin, M. D.: Trudy Fiz. Inst. Ak. Nauk. USSR, 12, 3 (1960).
- [9] Bojarski, C.: Ann. Physik (Leipzig) 8, 402 (1961).
- [10] Ketskeméty, I.: Z. Naturforsch. 20a, 82 (1965).

- [11] Domsta, J., C. Bojarski: *Zeszyty Nauk. Politechniki Gdańskiej*, Nr 156, Fizyka V, 1969.
- [12] Makshantsev, B. I.: *Izv. Ak. Nauk USSR, Ser. fiz.* 36, 1082 (1972).
- [13] Bojarski, C.: *Z. Naturforsch.* 26a, 1856 (1971).
- [14] Bojarski, C.: *J. Luminescence* (im Druck).
- [15] Förster, Th.: *Ann. Physik* (Leipzig) 2, 55 (1948).
- [16] Förster, Th., E. König: *Z. Elektrochem.*, 61, 344 (1957).
- [17] Bojarski, C.: *J. Luminescence*, 5, 372 (1972).
- [18] Bojarski, C., J. Dudkiewicz: *Z. Naturforsch.* 26a, 1028 (1971).
- [19] Bojarski, C., J. Dudkiewicz: *Z. Naturforsch.* (im Druck).
- [20] Szalay, L., B. Sárkány, E. Tombácz: *Acta Phys. et Chem. Szeged* 11, 21 (1965).
- [21] Kawski, A., J. Kamiński: *Acta Phys. Polon.*, A37, 5914. (1970).
- [22] Dale, R. E., R. K. Bauer: *Acta Phys. Polon.*, A40, 853 (1971).

ДАЛЬНЕЙШЕЕ РАСПРОСТРАНЕНИЕ ТЕОРИИ АКТИВНОЙ СФЕРЫ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ НА КОНЦЕНТРАЦИОННОЕ ГАШЕНИЕ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

С. Болярски, И. Дудкиевич

Проведено дальнейшее распространение теории концентрационной деполаризации Яблонского с применением модели активной сферы на случай концентрационного гашения. Мы исходили из предположения, что при концентрационном гашении роль играет не только передача энергии с возбужденных мономеров на не люминесцирующие димеры, происходящее без излучения, но и переход энергии между мономерами. Полученные таким образом значения эмиссионной анизотропии r/r_0 сравнивались с экспериментальными данными фотолюминесценции водно-глицериновых растворов Родамина 6G и Na-флуоресцеина при концентрационной деполаризации. Спектроскопически определенные для концентрационной деполаризации величины критических концентраций c'_0 и c''_0 показали хорошее совпадение с теоретическими значениями. Однако, при сопоставлении данных концентрационной зависимости квантового выхода η/η_0 с теорией оказалось, что совпадения теоретических и экспериментальных величин можно достичь только с принятием значений c''_0 , примерно, на один порядок меньших, чем полученные из спектроскопических измерений. Это свидетельствует о том, что концентрационное гашение в изученных системах происходит значительно более интенсивно, чем это следует из теории, предполагающей одноступенчатую непосредственную передачу энергии с D^* на D'' .

ON PHOTOCONDUCTION OF VANADIUM PENTOXIDE

By

I. HEVESI, J. LANG

Institute of Experimental Physics, Attila József University, Szeged

and

G. G. CHERESYUK

Physical Department of the State University, Odessa

(Received: December 1, 1972)

Photoconduction was observed on samples split from V_2O_5 single crystals; the relative photocurrent resulted to 1.35%. The voltage dependence of the photocurrent is linear in the voltage range measured; its dependence on illumination points to linear recombination mechanism.

Most of the experimental results concerning semiconductivity of vanadium pentoxide are connected with measurement of its electrical conductivity and thermoelectricity [1—6]. Also the absorption and reflexion spectra of V_2O_5 are known in a comparatively wide wavelength range [7—11]. However, to our knowledge, papers on its photoconductivity have not been published up to this date, only absence of the latter is mentioned in some publications, though the existence of this effect, albeit not of immediate practical importance, could give valuable information e.g. in clearing up the conduction mechanism. The present paper reports on some experimental results concerning the photoconductivity of V_2O_5 single crystals.

In connection with the possibility of observing experimentally photoconduction in V_2O_5 , two difficulties should be borne in mind: namely (i) that the relative photocurrent of only 1.35% is difficult to detect, and (ii) V_2O_5 is excessively sensitive to thermal effects; the resulting change in dark current may be of the same order of magnitude as the photocurrent.

The samples used for our measurements were prepared from V_2O_5 single crystals grown using the method described in [12], by splitting plates of $1.5 \times 0.04 \times 8$ mm³ in the (010) plane. For measuring the electrical conductivity, electrodes of In-Ga eutectic were applied. The direction of the current was parallel with the crystallographic *c*-axis. The constant temperature (20 °C) of the sample was secured by a thermostat consisting of Dewar-flasks.

A diagram of the experimental arrangement is shown in Fig. 1. A 50 W halogen-filled tungsten lamp served as light source *LS*; its light was projected by the lenses *L*₁ and *L*₂, through the slit *Sl*, onto the sample *S*. To exclude heat radiation, a 10 mm thick water filter was placed in the light path. For reducing the light intensity, a graded gray wedge *W* was used. The photocurrent of only 10^{-8} to 10^{-11} A was measured by a pA-meter TESLA type BM 483 in the circuit shown in the figure, to compensate the dark current, the intensity of which exceeded the photocurrent by several orders. The voltage on the sample was measured by a digital voltmeter *DV*, ELPO type V 523.

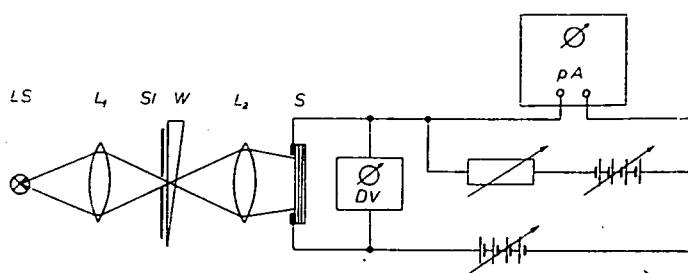


Fig. 1. Diagram of the experimental arrangement used for measuring the photoconductivity of samples prepared from V_2O_5 single crystals.

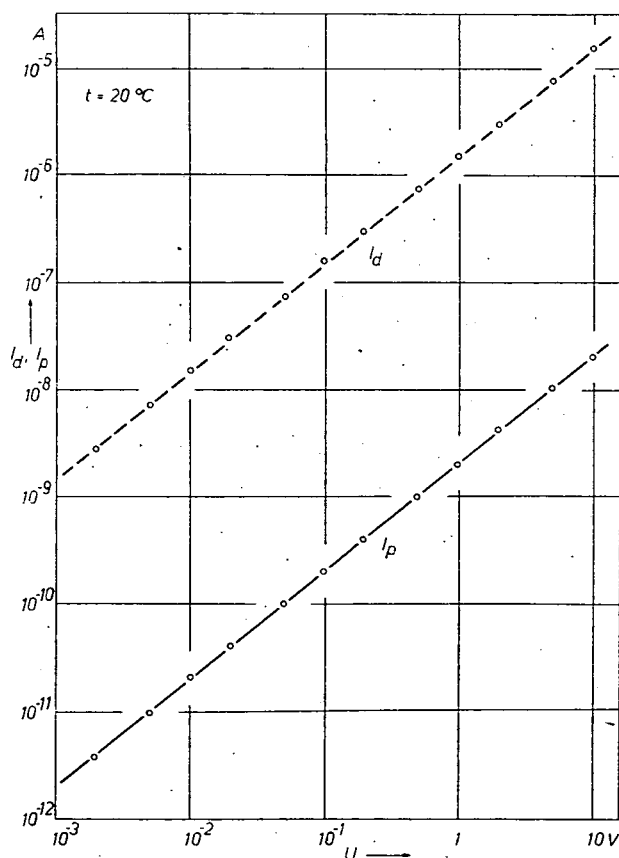


Fig. 2. Current-voltage and photocurrent-voltage characteristic of a sample prepared from V_2O_5 single crystal (measured at 20°C).

Fig. 2 shows the voltage dependence of the dark current I_d and of the photocurrent I_p in the sample described above. It can be seen from the I_d curve that, in the range of 10 mV to 10 V, the sample shows ohmic behaviour. The photocurrent is not saturated in the voltage range mentioned, and its dependence on voltage is linear. As can be seen from the figure, the photocurrent is about three orders of magnitude less than the dark current. Though with higher voltages more intensive photocurrents would be expected, an increase in temperature due to the comparatively low resistance of the samples (1 to 10 k Ω) is to be taken into consideration; because of the resulting uncertainties in measuring the photocurrent, experiments were not made above 10 V.

The photocurrent of V_2O_5 samples followed the changes in illumination immediately within the range of inertia of the pA-meter. The photoconduction described above was observed with all samples studied.

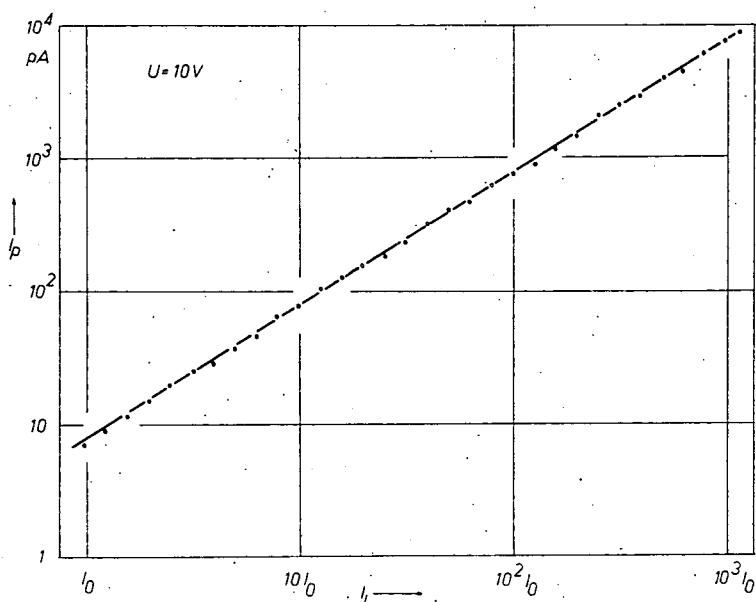


Fig. 3. Dependence of the photocurrent on light intensity I_l (in relative units) for a sample prepared from V_2O_5 single crystal.

In Fig. 3 the light intensity—photocurrent characteristic of the V_2O_5 sample for white light is presented. The photocurrent was found to depend linearly on illumination, therefore a linear recombination model is to be supposed for describing the mechanism of photoconductivity.

As in the arrangement described the intensity of the spectrally resolved light of the tungsten lamp proved to be too low for measuring the spectral sensitivity of the photocurrent, we used the light of 6328 Å wavelength of a ~2 mW He-Ne gas-laser as monochromatic illumination and, by projecting the whole light of the laser on the sample, we obtained photocurrents of 1 to 10 nA at 1 V with V_2O_5 samples of different dimensions. The comparatively great changes in current

obtained with monochromatic illumination of the above wavelength seem to prove that the change is really a photoeffect, and not due to heat radiation.

Further investigations on the spectral sensitivity of photoconducting V_2O_5 single crystals and on relaxation effects are in course.

* * *

The authors are indebted to sincere thanks to Prof. I. KETSKEMÉTY, Director of the Institute of Experimental Physics, for his interest in the investigations.

References

- [1] Gohberg, B. M.: Zh. E.T.F. 7, 9 (1937).
- [2] Boros, J.: Z. Phys. 126, 721 (1949).
- [3] Patrina, I. B., V. A. Joffe: Fiz. Tver. Tela 6, 3227 (1964).
- [4] Haemers, J.: C. R. Acad. Sci. Paris 259, 3740 (1964).
- [5] Volzhenskii, D. S., M. V. Pashkovskii: Fiz. Tver. Tela 11, 1168 (1969).
- [6] Joffe, V. A., J. B. Patrina: phys. stat. sol. 40, 389 (1970).
- [7] Kenry, N., C. R. Kannewurf, D. H. Whitmore: J. Phys. et Chem. Sol. 27, 1237 (1966).
- [8] Bodó, Z., I. Hevesi: phys. stat. sol. 20, 145 (1967).
- [9] Abdullaev, A. A., L. D. Kislovskij, L. I. Beljaev: Opt. i Spectr. 26, 1043 (1969).
- [10] Kislovskii, L. D., A. A. Abdullaev: Opt. i Spectr. 29, 737 (1970).
- [11] Hevesi, I., A. A. Abdullaev, V. S. Lebedev: Kristallografia 16, 334 (1971).
- [12] Hevesi, I.: Acta Phys. Hung. 23, 75 (1967).

К ФОТОЭФФЕКТУ МОНОКРИСТАЛЛОВ V_2O_5

И. Хевеши, Я. Ланг, Г. Г. Чемересюк

На образцах, полученных из монокристалла V_2O_5 , обнаружена фотопроводимость. Относительный фототок составлял 1.35%-ых. В исследованной нами области напряжения зависимость фототока от напряжения оказалась линейной. Люкс-амперная характеристика указывает на линейный рекомбинационный механизм.

INFLUENCE OF PARTICLE-SIZE AND CONCENTRATION ON THE INFRARED SPECTRUM OF V_2O_5

By

M. KOÓS, I. HEVESI and A. VARGA

Institute of Experimental Physics, Attila József University, Szeged

(Received December 10, 1972)

Transmission curves of V_2O_5 powder imbedded in KBr or suspended in paraffine oil were measured in the IR spectral range. It was found that the position of the absorption bands do not change with the particle-size or concentration of the V_2O_5 , while the shape of the curves and the transmission values undergo changes.

Vanadium pentoxide is a catalyst frequently used in oxidation processes of organic compounds. Its catalytic effect was studied, chiefly with IR methods, by several authors [1—3]. As well known, for measuring IR transmission spectra, the powder of the material to be studied is imbedded in compressed KBr tablets. The shape of the absorption curves and the position of the absorption bands give valuable information concerning the stretching vibrations of the various atom groups, as well as about chemical and physical processes important for the catalysis. It is, however, essential to secure favourable conditions for measuring the spectra to be analyzed. In this respect the particle-size and concentration of the powder, compressed in the KBr tablet, may play an important role. The purpose of the present paper was to investigate this problem in V_2O_5 tablets.

Methods and results

Transmission measurements were made with V_2O_5 powders of different particle-size and concentration, compressed in KBr tablets of 20 mm diameter and 0.92 mm thickness, or suspended in paraffine oil. The samples were prepared from (REANAL) a.p. grade V_2O_5 with KBr and paraffine oil of spectroscopical purity (MERCK products).

For preparing the tablets, 800 mg KBr was mixed with the corresponding quantity of V_2O_5 powder and ground in a vibrator. For separating the V_2O_5 powders of different particle-size, sieves (from 90 to 40 μ) and sedimentation (for particles 0 to 36 μ) were used. The specific surface area of the V_2O_5 powders of different particle-size was determined with the method of BRUNAUER, EMMET and TELLER (BET method) by measuring the nitrogen quantity adsorbed on the surface. For compressing the tablets, the V_2O_5 was thoroughly mixed with the KBr imbedding material and the samples compressed to tablets in a ZEISS DP 36 decimal hydraulic press with 220 kp/cm² pressure.

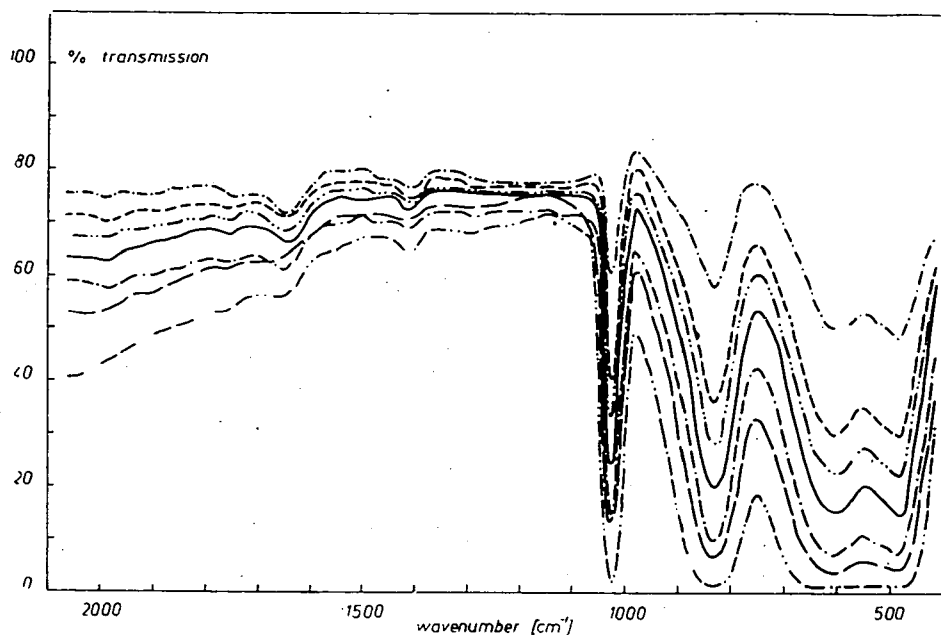


Fig. 1. Transmission curves of V_2O_5 powder of different concentration imbedded in KBr: —··· 0.4 mg, ——— 0.6 mg, —·—·— 0.8 mg, ——— 1.0 mg, —·—·— 1.2 mg, ——— 1.6 mg, —·—·— 3.0 mg, V_2O_5 in 800 mg KBr.

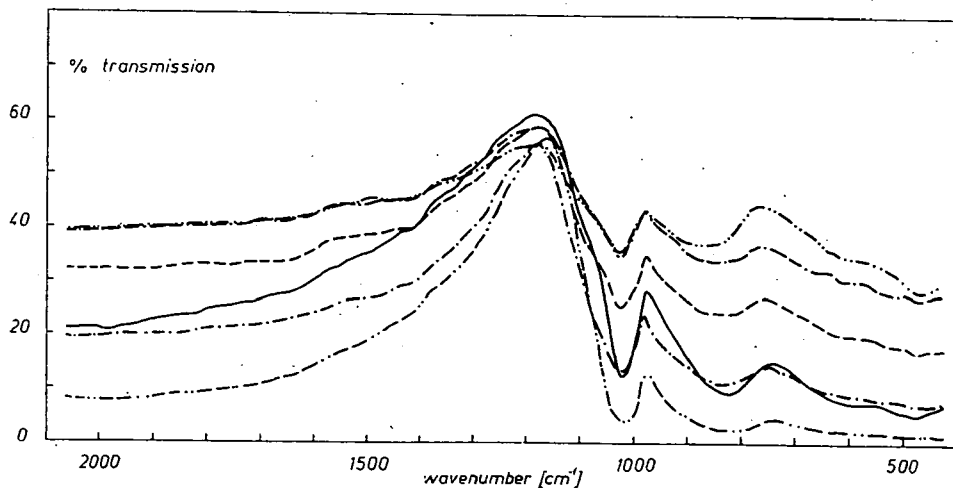


Fig. 2. Transmission curves of V_2O_5 powder of different particle-size (10 mg V_2O_5 imbedded in 800 mg KBr): ——— "unselected" powder as obtained from the factory, —·—·— 0—36 μ , —·—·— 40—45 μ , ——— 45—63 μ , —·—·— 63—80 μ , —·—·— 80—90 μ particle-size.

For the paraffine oil suspensions V_2O_5 was ground with the oil in an agate mortar; the transmission curves were measured in a dismountable cuvette.

The IR spectra of the samples were measured with a ZEISS UR-20 IR spectrophotometer using the double-beam method in the wavenumber range $\tilde{\nu}=400\text{ cm}^{-1}$ to 2000 cm^{-1} , with respect to the position of the absorption bands important for the catalytic effect. The transmission curves of the samples prepared as described above are to be seen in Figs. 1 to 4.

Fig. 1 shows the transmission curves of tablets containing 0.4 to 3.0 mg V_2O_5 powder each. In accordance with results published in literature [4—7] we found sharp absorption bands at $\tilde{\nu}=1025\text{ cm}^{-1}$ and $\tilde{\nu}=830\text{ cm}^{-1}$, to be attributed to the stretching vibrations of the V=O and the V-O-V group, respectively. In the wavenumber range 400 cm^{-1} to 600 cm^{-1} a comparatively broad absorption band can be seen, which, according to literature, is attributed to lattice vibrations. As can be seen from the figure, the position of the absorption bands remains unchanged with varying V_2O_5 concentrations, while the width of the bands undergoes changes.

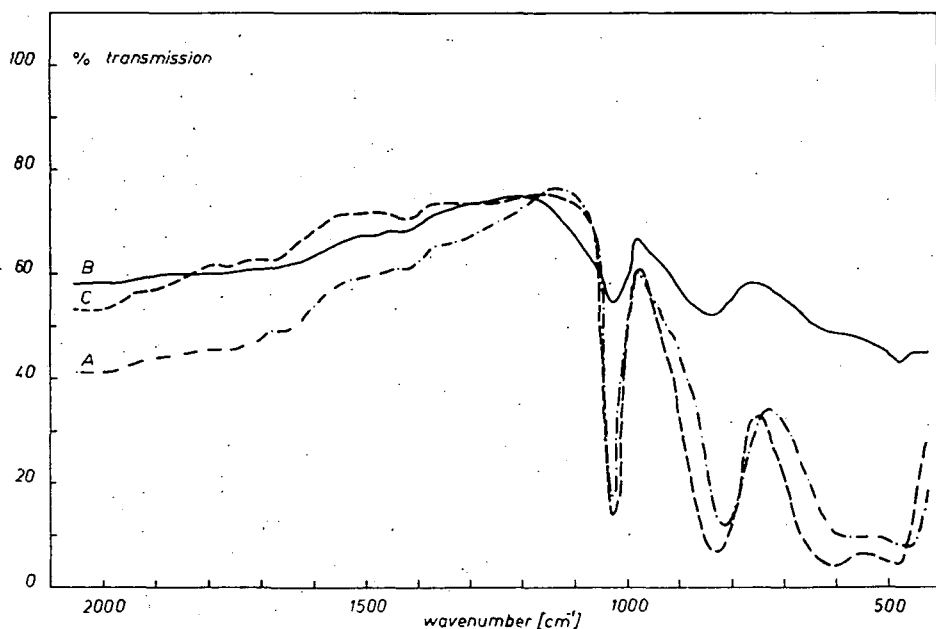


Fig. 3. Transmission curves of V_2O_5 powder prepared by different methods, imbedded in KBr (1.6 mg V_2O_5 in 800 mg KBr). A: powder ground from V_2O_5 single crystals, B: "unselected" powder as obtained from the factory, C: powder ground with KBr in a vibrator.

In Fig. 2 the changes in transmission due to changes in particle-size can be seen for constant concentration of the V_2O_5 powder. The specific surface areas corresponding to the particle-size 0 to 36μ , 40 to 45μ , 45 to 63μ , 63 to 80μ , 80 to 90μ , determined with the BET method, are $2.745\text{ m}^2/\text{g}$, $2.538\text{ m}^2/\text{g}$, $2.332\text{ m}^2/\text{g}$, $2.082\text{ m}^2/\text{g}$ and $2.077\text{ m}^2/\text{g}$, respectively. Fig. 2 contains also the transmission curves of the "unselected" powder, as obtained from the factory. As can be seen from the

curves, changes in particle-size are without influence on the position of the absorption bands, whereas the transmission values and the width of the sharp band at 1025 cm^{-1} undergo significant modifications.

In Fig. 3 the transmission curves of V_2O_5 powders prepared in different ways and imbedded in KBr, are presented. Curve *A* was measured with powder ground from V_2O_5 single crystals, curve *B* with the "unselected" V_2O_5 powder thoroughly

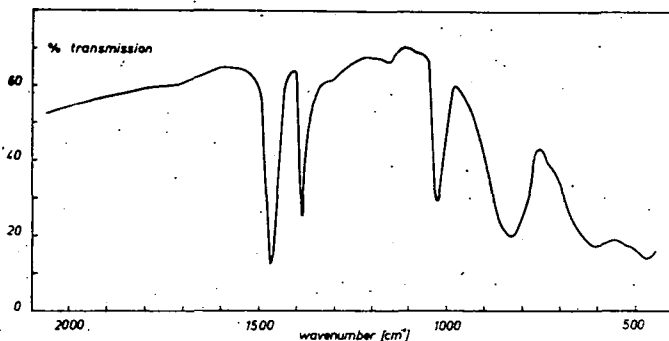


Fig. 4. Transmission curve of V_2O_5 ground in paraffine oil.

mixed with KBr, curve *C* with the same V_2O_5 powder ground with the KBr in a vibrator. The transmission curves *A* and *C* are quite similar, only a small shift in the position of the stretching vibrations attributed to V-O-V groups and in that of the broad absorption band corresponding to lattice vibrations can be found. The transmission curves *B* of the "unselected" powder show significant deviations from curves *A* and *C*, which proves the influence of the particle-size in modifying the transmission values.

Fig. 1 to 3 may be used as a basis for determining the optimal experimental conditions of preparing samples which can be expected to give the best results in studying the absorption bands attributed to stretching vibrations and lattice vibrations.

Fig. 4 shows the transmission spectrum of V_2O_5 suspended in paraffine oil. It can be seen that, apart from the absorption bands at $\tilde{\nu}=1385\text{ cm}^{-1}$ and 1470 cm^{-1} due to the deformation vibrations of the CH group, the bands corresponding to stretching vibrations and lattice vibrations can be well determined and appear at the same wavenumbers as in the compressed samples.

* * *

The authors are indebted to Prof. I. KETSKEMÉTY, Director of the Institute, for his interest in the problem and valuable advices during the investigations.

References

- [1] Kera, Y., K. Hirota: J. Phys. Chem. **73**, 3973 (1969).
- [2] Zajcev, B. E., Z. I. Ezhkova, I. I. Joffe: Kinetika i kataliz **7**, 755 (1966).
- [3] Bazarova, G. Zh., G. K. Boreskov, A. A. Ivanov, L. G. Karakchiev, L. D. Kochkina: Kinetika i kataliz **12**, 948 (1971).
- [4] Kera, Y., S. Teratani, K. Hirota: Bull. Chem. Soc. Jap. **40**, 2458 (1967).
- [5] Tourky, R. A., Z. Hanafi, K. Al. Zewel: Zeitschr. f. Phys. Chem. **242**, 298 (1969).
- [6] Frederickson, D. L., D. M. Hansen: Anal. Chem. **35**, 818 (1963).
- [7] Barrachlough, G. C., J. Lewis, R. S. Nyholm: J. Chem. Soc. 3552 (1959).

ВЛИЯНИЕ ВЕЛИЧИН ЗЕРЕН И КОНЦЕНТРАЦИИ НА ИНФРАКРАСНЫЙ
СПЕКТР V_2O_5

М. Коош, И. Хевеши, А. Варга

Мы сняли пропускание впрессованного в КВг и взвешенного в парафиновом масле порошка V_2O_5 , в инфракрасной области спектра. Было установлено, что положение полос поглощения с ростом величин зерен или изменением концентрации V_2O_5 не меняется, но изменяются формы кривых и интенсивности пропускания.

ÜBER KRISTALLISATION DES REINSTSELENS IN PRESSKÖRPERN

Von

J. KISPÉTER

Institut für Experimentalphysik der Attila-József-Universität Szeged

B. RIBÁR

Physikalisches und Mathematisches Institut der Universität Novi-Sad (Jugoslavien)

und

R. HERAK

Institut der Nuklear-Wissenschaften „Boris Kidric“ Beograd

(Eingegangen am 24. Januar, 1973)

Unsere früheren Arbeiten über Kristallisation des amorphen Selen ergänzend, wurde die Kristallisation aus amorphem Selen von 99.9999% Reinheitsgrad hergestellter Preßkörper im Temperaturintervall 80—217 °C an Proben von verschiedenem Kristallisationsgrad durch Röntgendiffraktionsaufnahmen und Verfolgen der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit untersucht.

Es zeigte sich, daß der Kristallisationsgrad bereits bei 180 °C die Sättigung erreicht. In der Zunahme der Kristallitgröße läßt sich zuerst ein langsamerer, dann über 180 °C ein schnellerer Abschnitt deutlich unterscheiden. Im letzteren erscheinen die Se-Se Abstände des Kristallgitters — mit denjenigen der Einkristalle verglichen — in Richtung der c-Achse verlängert. Der Einfluß der strukturellen Änderungen auf die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit und auf die daraus berechnete thermische Aktivierungsenergie lassen sich an Hand der graphischen Darstellung der Ergebnisse gut verfolgen.

Ein wichtiges Problem der Selenforschung ist die genaue Klärung des Kristallisationsprozesses des amorphen Selen, was auch die große Zahl der diesbezüglichen, sowohl mit elektrischen als auch mit photoelektrischen und anderen Methoden durchgeführten Untersuchungen beweist. Neuere Arbeiten weisen auf die Ähnlichkeit des Prozesses mit der Kristallisation der Polymere hin (s. [1, 2] und die dort angeführte Literatur).

Über unsere frühere mit Selen von 99.996% Reinheitsgrader gehaltenen Resultate wurde in [3, 4] berichtet; die dort mitgeteilten Untersuchungen wurden nun durch solche an Reinstselen (99.9999% Reinheitsgrad) weitergeführt und mit weiteren Methoden ergänzt.

Das Ziel unserer Arbeit war, den Kristallisationsvorgang des Reinstselen an Proben verschiedener Kristallisationsgrade mittels Röntgendiffraktionsuntersuchungen zu verfolgen und daraus womöglich die Kristallstruktur zu bestimmen, sowie die erhaltenen Resultate mit der elektrischen Leitfähigkeit und deren Temperaturabhängigkeit zu vergleichen.

Die Herstellung der Proben verschiedener Kristallisationsgrade erfolgte ähnlich wie in [3] beschrieben, und auch die Röntgendiffraktionsaufnahmen wurden in der

gleichen Weise angetertigt. Die Kristallisation wurde in Abhängigkeit von der Temperatur an Proben verfolgt, die vorher bei 80, 130, 180, 200 bzw. 217 °C einer Formierung von je 30 Minuten unterworfen waren. Wie bereits in [4] bemerkt, scheint bei 217 °C die thermische Formierung in 30 Minuten zu einem optimalen Kristallisationszustand zu führen. Bei anderen Temperaturen bedeuten die 30 Minuten nicht die optimale Formierungszeit, doch wurde der besseren Vergleichbarkeit halber dieselbe Zeitdauer beibehalten. Die erwähnten Formierungstemperaturen wurden mit einer Steigerungsgeschwindigkeit von 3 Grad/min erreicht. Dadurch wurde vermieden, daß die durch den exothermen Charakter der Kristallisation bedingte Wärmeentwicklung das Schmelzen bzw. eine Überhitzung der Proben verursacht [5].

Die elektrische Leitfähigkeit wurde an allen Proben unter denselben Versuchsbedingungen, d. h. mit 62.5 V/cm Feldstärke in einem Vakuumkryostat von 10^{-3} torr Druck im Temperaturintervall von 120 °K—430 °K gemessen, wobei die Temperatur während der Messungen, unmittelbar nach dem Abkühlen auf 120 °K, mit einer konstanten Geschwindigkeit von 0.1 Grad/sec gesteigert wurde. Es darf angenommen werden, daß die Resultate dieser bei der Messung der thermostimulierten Ströme benützten langsamen linearen Temperatursteigerung von den bei der Bestimmung der (elektrischen) Gleichgewichtsleitfähigkeit [6] erhaltenen nicht sehr abweichen.

Die Röntgendiffraktionsuntersuchungen wurden, wie in [3], zum Bestimmen von zwei charakteristischen Daten benützt: nämlich des Kristallisationsgrades — jetzt aber auf Grund der ersten sechs Reflexionsebenen —, und der Kristallitgröße auf Grund der (101)-Linie, sowie, wo es möglich war, zur Berechnung der kleinsten Se-Se Abstände des Kristallgitters.

Bei der Berechnung der Kristallitgröße wurde die Linienverbreiterung B aus der Differenz $B_{Se}^2 - B_{Si}^2$ bestimmt, wo B_{Se} die Halbwertsbreite der (101)-Selenlinie und B_{Si} diejenige einer der obigen Selenlinie nahe liegenden (100)-Linie des Siliziumstandards bedeutet.

Zur Berechnung der kleinsten Se-Se Abstände im Kristallgitter wurden die Integralintensitäten für 18 Reflexionen aus den Röntgendiffraktogrammen bestimmt und nach den nötigen Korrekturen die x -Koordinaten für polykristallines Selen aus den Koordinaten für Se-Einkristalle ($x=0.2254$) [7] ausgehend, mit der Methode der kleinsten Quadrate mittels eines Computers CDC—3600, mit Benützung des NUCLS-Programms [8] berechnet. Zur Berechnung der Abstände der Se-Atome

Tabelle I

x-Koordinaten und Se-Se Abstände im Kristallgitter

		<i>x</i> -Koordinate	Kürzeste Se-Se Abstände im Kristallgitter (Å)		
Se-Einkristall [7]		0.2254	2.373	3.436	3.716
Reinstselen-Proben (99.9999%)	180 °C	0.2286	2.391	3.421	3.728
	200 °C	0.2296	2.396	3.417	3.731
	217 °C	0.2319	2.409	3.406	3.739

in der Kette aus den erhaltenen Koordinaten wurde das SADIANA-Programm [9] benützt. Zur Kontrolle des SADIANA-Programms wurden die Se-Se Abstände der Se-Einkristalle aus den in [7] mitgeteilten Koordinaten mit dem SADIANA-Programm berechnet; diese stimmen mit den in [7] angegebenen (s. Tab. I) vollkommen überein. Die Berechnung für polykristallines Selen konnte nur für die bei 217, 200 und 180 °C formierten Proben zuverlässig durchgeführt werden, da die Spuren der höheren Reflexionswinkel bei den anderen Proben verwaschen waren.

Der nach [3] berechnete Kristallisationsgrad ergab sich für die bei 80 °C formierten Proben zu 81%, für die bei 130 °C formierten zu 89%, während der Wert für die bei 180 °C formierten bereits 100% beträgt.

Die Temperaturabhängigkeit der Änderung der Kristallitgröße zeigt Kurve *a* in Abb. 1. In derselben Abbildung zeigt sich auch die mit Selen von 99,996% Reinheitsgrad unter denselben Bedingungen erhaltenen Resultate [3] eingezeichnet (Fig. 1. Kurve *b*). Es kann festgestellt werden, daß die Änderung der Kristallitgröße, unabhängig vom Reinheitsgrad, denselben Gang zeigt und als aus zwei Abschnitten bestehend betrachtet werden kann; d. h. bis ~180 °C, solange der Kristallisationsgrad 100% (die Sättigung) noch nicht erreicht, nimmt die Kristallitgröße nur langsam zu, worauf dann bei höheren Temperaturen eine schnellere Zunahme folgt. Beim Reinstselen sind die Werte der Kristallitgröße kleiner; dies ist übrigens auch aus den von denselben Proben gefertigten elektronmikroskopischen Scanning-Aufnahmen gut ersichtlich [10].

Die *x*-Koordinaten und die Se-Se Abstände im Kristallgitter enthält Tabelle I, in die auch die in der Literatur für Se-Einkristalle mitgeteilten Daten [7] aufgenommen sind. Die Se-Se Abstände entsprechen den in Fig. 1 von [7] angegebenen. Die Abweichung unserer Resultate von den für Einkristalle mitgeteilten ist meistens kleiner als $\pm 1\%$, daher kann die Struktur der Kristalle, bzw. der Selenketten in beiden Fällen als gleich angesehen werden.

Auf Grund eines eingehenden Vergleiches der einzelnen Resultate läßt sich noch folgendes Bemerken. Bei der Abweichung der Se-Se Abstände im Vergleich mit den Einkristallen zeigt sich eine gewisse Tendenz: die kleinste Abweichung ergab sich nämlich für die bei 180 °C temperierten Proben, bei denen also der Kristallisationsgrad 100% eben erreichte. Bei höheren Temperaturen, während der intensiveren Zunahme der Kristallitgröße, wachsen die Se-Se Abstände in

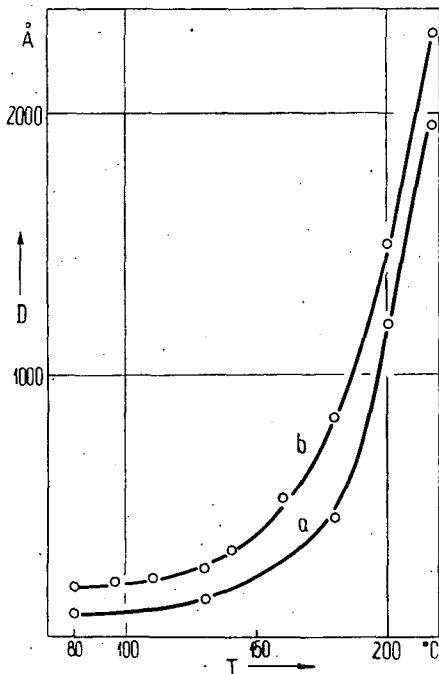


Abb. 1. Änderung der Kristallitgröße in Abhängigkeit vom Kristallisationsgrad: Kurve *a* für Reinstselen von 99,9999%, Kurve *b* für Selen von 99,996% Reinheitsgrad [3].

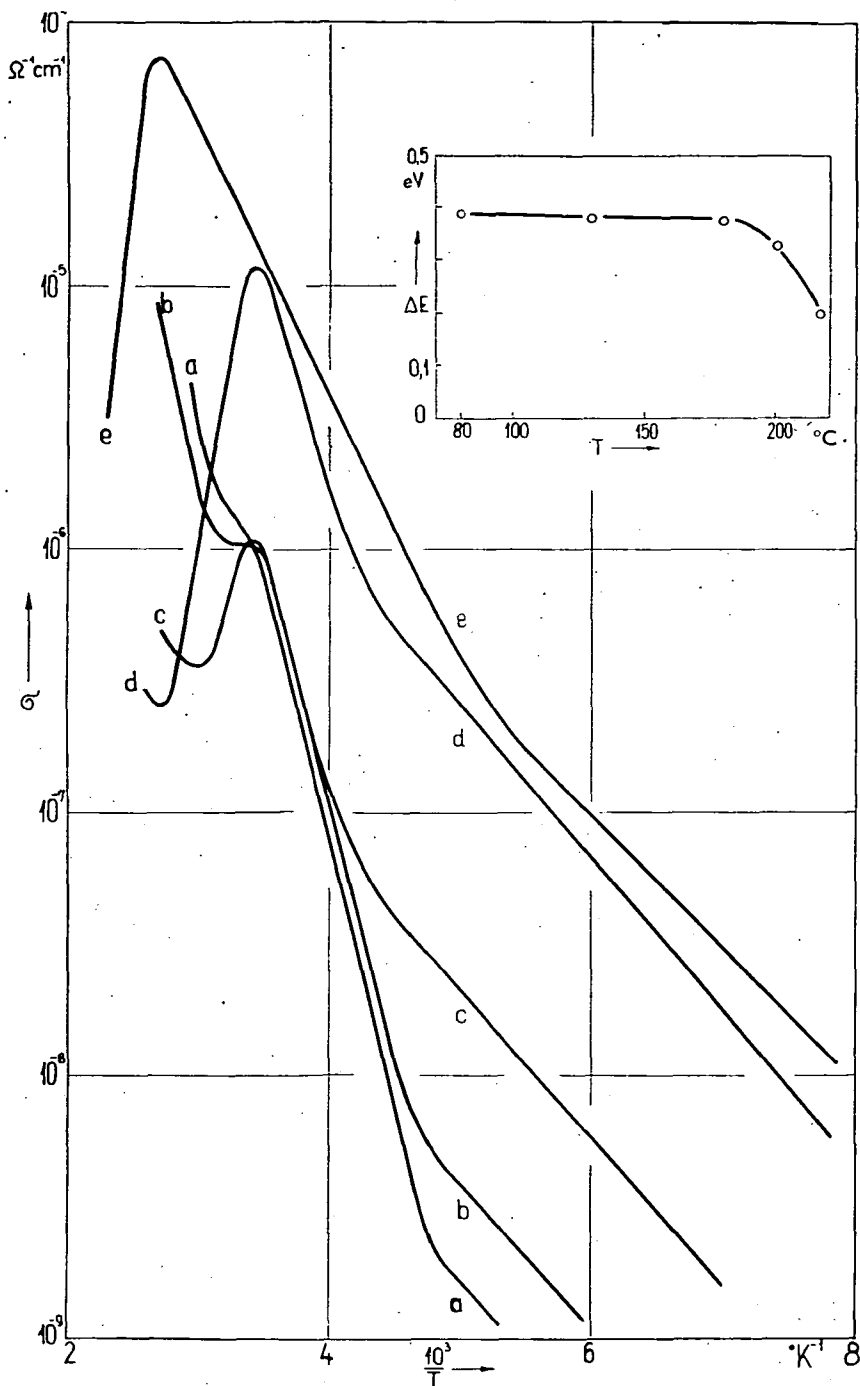


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der bei verschiedenen Temperaturen formierten Reinstselenproben: a 80 °C, b 130 °C, c 180 °C, d 200 °C, e 217 °C Formierungstemperatur. Einsatzdiagramm: Abhängigkeit der thermischen Aktivierungsenergie der Abschnitte vor Erreichen des Maximums der Formierungstemperatur T .

Richtung der c -Achse schneller, wobei die Abstände in der auf dieser Achse senkrechten Richtung abnehmen. Dieselbe Tendenz war auch bei den aus Selen von 99.996% Reinheitsgrad hergestellten Proben festzustellen. Die auf Grund der für unsere Proben in Tabelle I mitgeteilten Angaben berechnete Röntgendichte (4.808 g/cm) stimmt mit den Literaturangaben gut überein; sie wird auch durch die erwähnten Änderungen der Zellenabmessungen nicht beeinflusst, da das Volumen der Elementarzelle unverändert bleibt.

Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Reinstselenproben verschiedener Kristallisationsgrade ist in Abb. 2 dargestellt. Der Verlauf der Kurven ist bei allen Proben gleich. Nach zwei linearen Abschnitten von verschiedener Steilheit erreicht die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur ein Maximum, das mit Ausnahme der bei 217 °C temperierten Probe bei nahezu derselben Temperatur liegt; die Leitfähigkeit nimmt dann ab, um nach einem Minimum wieder zuzunehmen. Der Gang dieser Kurven entspricht demjenigen der in [6] mitgeteilten, für polykristallines Selen charakteristischen Diagramme. Die Steilheit der ersten, weniger steilen Abschnitte ist bei allen unseren Proben nahezu gleich, und entspricht einer thermischen Aktivierungsenergie $\Delta E \sim 0.11$ eV. Es ist zu bemerken, daß die Steilheit dieses Abschnittes von der Zeitdauer abhängt, während der die Proben auf der niedrigsten Temperatur gehalten wurden. Mit Zunahme dieser Zeitdauer nimmt die Steilheit dieses Abschnittes ab.

Die Steilheit des zweiten, steileren Abschnittes vor Erreichen des Maximums, bzw. die entsprechende thermische Aktivierungsenergie wird dadurch nicht beeinflusst und ist nach den mit bei 80, 130 und 180 °C vorbehandelten Proben erhaltenen Ergebnissen nahezu gleich, wird aber, wie aus dem kleinen Diagramm in Abb. 2 ersichtlich, für die bei 200 und 217 °C temperierten Proben mit Zunahme der Temperatur kleiner. Diese Werte von ΔE können als für den Kristallisationsgrad charakteristische Daten betrachtet werden. Nach Erreichen des Maximums der Leitfähigkeit (an der Kurve der bei 80 °C temperierten Probe erscheint dieses nur als Inflexion) wird die Abnahme der Leitfähigkeit mit zunehmender Kristallisation immer stärker und auch die Stelle des Minimums verschiebt sich gegen höhere Temperaturen.

Die Resultate der Röntgendiffraktions- und Leitfähigkeitsmessungen an Reinstselenproben zusammenfassend kann gesagt werden, daß bei den dem beschriebenen Kristallisationsvorgang unterworfenen Proben der Einfluß der Strukturänderung auf den Gang der Leitfähigkeitskurven gut zu beobachten ist (Abb. 2). Diese unsere Versuche an Proben aus Selen von 99.996% Reinheitsgrad [3, 4] ergänzenden Ergebnisse sind mit den Resultaten der letzteren in Einklang.

* * *

Die Verfasser sind Herrn Professor I. KETSKEMÉTY, Direktor des Institutes für Experimentalphysik, für sein Interesse an der Arbeit, und Herrn P. GADÓ, Forschungsinstitut für Metallindustrie, Budapest, für wertvolle Bemerkungen zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Literatur

- [1] *Crystal*, R. G.: J. Polym. Sci. A-2 **8**, 1755 (1970); **8**, 2153 (1970).
- [2] *Janjua*, M. B. I., *J. M. Toguri*, W. C. *Cooper*: Can. J. Phys. **49**, 475 (1971).
- [3] *Kispéter*, J., *P. Gadó*, *L. Gombay*, *J. Lang*: Acta Phys. et Chem. Szeged **17**, 25 (1971).
- [4] *Kispéter*, J., *L. Gombay*, *J. Lang*: Z. Naturforsch. **27a**, 1124 (1972).
- [5] *Tomo-o Sato*, *Hideo Kaneko*: Technology Report, Tohoku Univ. **14**, 45 (1949).
- [6] *Козырев*, П. Т.: Неорганические материалы **2**, 1729 (1966).
- [7] *Unger*, P., *P. Cherin*: Selenium Tellurium, Proc. Int. Symp. 1967, Pergamon Press, 1969. 223—229.
- [8] *Ibers*, J. A.: Acta Cryst. **B25**, 1667 (1969).
- [9] *Baur*, W. H., *J. L. Rolin*: Acta Cryst. **B28**, 1448 (1972).
- [10] *Csanády*, A., *A. Barna*, *J. Kispéter*: Vortrag am VII. Arbeitstagung „Elektronenmikroskopie“ der Physikalischen Gesellschaft der DDR, Berlin 1973.

О КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СЕЛЕНА ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ В ПРЕССОВЫХ СЛОЯХ

Й. Кушпетер, Б. Рибар, П. Герак

Нами была исследована кристаллизация прессовых образцов 99.9999% чистоты — различной степени кристаллизации — аморфного селена в интервале 80—217 °C. Исследования проводились с помощью рентгенодифракционных снимков и изучением зависимости электронной проводимости от температуры.

Степень кристаллизации уже при 180 °C достигает насыщения. При увеличении размеров кристаллита ясно различаются один более медленный и свыше 180 °C другой — более быстрый участок. В последнем, расстояния Se-Se в направлении оси-с увеличиваются по отношению к решетке монокристалла Se. Влияние изменения структуры, оказываемое на зависимость электропроводности от температуры и на рассчитанную из этого энергию активации, ясно выражается из графического изображения соотношений.

BESTIMMUNG DER FREIEN OBERFLÄCHENENERGIE FESTER ELEMENTE UND CHEMISCHER VERBINDUNGEN DURCH ULTRASCHALLMESSUNGEN. I. GRUNDLAGEN

Von

U. WAWRA und H. H. WAWRA¹

(Eingegangen am 17. Juli 1972)

Herrn Professor Dr. Karl Schoenemann zum 74. Geburtstag gewidmet

Das bisher vorliegende Zahlenmaterial der freien Oberflächenenergie fester Werkstoffe ist infolge sehr hoher Schwankungsbreiten der Einzelwerte zumeist wenig geeignet. Unterschiedliche Angaben von mehreren Zehnerpotenzen, wie im Falle des NaCl, sind keine Seltenheit. Es fehlen für eine Reihe wichtiger Werkstoffe (z. B. Uran, Thorium usw.) selbst bei höheren Prüftemperaturen jegliche Zahlenangaben und vor allem Zahlenangaben zur Temperaturabhängigkeit fehlen fast vollständig oder sind schon qualitativ verschieden. Insbesondere zur Ermittlung letzterer Werte wird eine einfache Ultraschall-Bestimmungsmethode bzw. Formel genannt, die umfassendes Zahlenmaterial zu ermitteln gestattet.

1. Einleitung

Mit den Untersuchungen von HAUL [5], HARKINS [4], FRICKE [3], RIENÄCKER [13], SCHUBERT-BIRKENSTEDT [14] u. a. setzt verstärkt das Bemühen zur Gewinnung geeigneten Zahlenmaterials der Oberflächenenergie fester Substanzen ein, insbesondere auch bezüglich der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenenergie von Metallen. Inzwischen sind hunderte von geschlossenen Forschungsarbeiten nachweisbar, die die große Bedeutung der Oberflächenenergiebestimmung fester Substanzen, sei es für Adsorptions- und Chemiesorptionsvorgänge [24], Katalyse und Korrosion [18], Kornwachstumsphänomene [7], Festigkeitsfragen bzw. Bruchcharakteristika [29], Mikrohärtigkeit [26], thermisches Ätzen [6], [8] u. a. m. unterstreichen. Man stellt sich nun die Frage, inwieweit diese Resultate (z.B. wenigstens im Bereich tiefer Temperaturen) zahlenmäßig übereinstimmen, und es ist von Interesse zu erfahren, welche Aussagen man u.a. über die Temperaturabhängigkeit über den ganzen Bereich des festen und flüssigen Aggregatzustandes machen kann, ohne daß ein Wechsel der Prüfmethode erfolgt u. ä. m.

2. Ausgangssituation

Ein breites Literaturstudium zeigt u.a. folgende Resultate: 1. Selbst bei der Oberflächenenergiebestimmung geläufiger Elemente im flüssigen Aggregatzustand treten beträchtliche Diskrepanzen schon bei den Zahlenergebnissen in Schmelzpunktnähe auf. Für Gold werden hier 718 bzw. 754 erg/cm² angegeben, man kann

¹ Dr. Ursula Wawra und Dr. Hans Wawra, DDR-9201 Freiberg/Sa., Schulweg 7

sich aber auch 1136 bzw. 1128 erg/cm² auswählen [25, 33]. Bei Kalium (64 °C) kann man sich 400,5 erg/cm² herausgreifen, jedoch auch 101 erg/cm² (das ist eine Schwankung von rund 300%). Beim vielzitierten Aluminium erhält man ohne jeden Wechsel der Prüfmethode („Bubble pressure technique“) Sprünge von 914 erg/cm² (660 °C) auf 494 erg/cm² (706 °C), von 463 erg/cm² (935 °C) auf 840 erg/cm² (950 °C) u.a.m.

2. Beim festen Aggregatzustand sind schon bei den chemischen Elementen (Tabelle I.) Schwankungsbreiten der Einzelresultate von 100% und mehr die Regel. Die Ergebnisse bei chemischen Verbindungen sind noch negativer.

3. Es existiert keine Bestimmungsmethode (direkt oder indirekt, quantitativ oder semiquantitativ), die es ohne Methodenwechsel gestatten würde, die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenenergie über den Temperaturbereich des festen und flüssigen Aggregatzustandes hin näherungsweise zu bestimmen.

4. Die meisten Prüfmethoden, die bisher einigermaßen akzeptable Resultate gebracht haben, sind immer auf einen relativ engen Prüftemperaturbereich beschränkt. Die bekannte „zero creep“ und „bubble technique“ gestattet z.B. im günstigsten Fall nur die Prüfung bis herunter zu $3T_s/4$ bzw. $T_s/2$ (T_s ist die Schmelzpunkttemperatur). Bei hohen Temperaturen ist aber gerade die Möglichkeit der Reaktionen mit dem umgebenden Medium sehr groß.

5. Versucht man bei sehr tiefen Temperaturen zu prüfen (GILMAN [20]), dann verursachen Temperatursteigerungen (noch unterhalb Raumtemperaturen) leicht erhebliche Verfälschungen des Ganges der Oberflächenenergiewerte.

6. Bestimmte Methoden (z.B. „zero creep technique“) zeigen Verfälschungen (Herabsetzung) der Oberflächenenergiewerte schon dann, wenn leicht schmelzbare Legierungseutektika u.ä.m. auftreten, wodurch die Gewinnung eines einzigen Wertes bereits problematisch werden kann. Die Oxidfilme des Aluminiums verursachen analoge Schwierigkeiten, Proben des Urans sind trotz mehrfacher Versuche immer wieder zerfallen [25] etc.

Tabelle I

Maximale Schwankungsbreite der Einzelresultate bei der Bestimmung der Oberflächenenergie fester Elemente

Element	Oberflächenenergie- höchstwert (erg/cm ²)	Temp. (°C)	Oberflächenenergie- tiefstwert (erg/cm ²)	Temp. (°C)	Untersucher	
					Max.	Min.
Cu	4258	−273	950	−273	[30]	[12]
Ag	2493	−273	600	−273	[30]	[12]
Au	2540	−273	590	−273	[3]	[12]
Al	3079	−273	928	25	[30]	[17]
Ni	5260	−273	1370	1000	[30]	[11]
Fe	5267	−273	1980	−273	[30]	[28]
Co	3585	25	1270	25	[14]	[27]
Pb	1180	−273	300	25	[30]	[15]
Zn	2436	−273	105	−196	[32]	[20]
Cd	1941	−273	617	−273	[32]	[3]
Cr	4061	−273	1515	−273	[30]	[28]
Nb	4490	+25	1380	−273	[27]	[28]
W	9410	3370	1497	3370	[27]	[31]
Pt	3770	−273	3100	25	[3]	[15]
Si	2130	25	890	−196	[21]	[20]

Element	Oberflächenenergie- höchstwert (erg/cm ²)	Temp. (°C)	Oberflächenenergie- tiefstwert (erg/cm ²)	Temp. (°C)	Untersucher	
					Max.	Min.
Ge	1835	25	1000	25	[21]	[21]
Ba	872	-273	160	-273	[30]	[32]
Ca	1064	-273	407	-273	[30]	[32]
Mg	1447	-273	190	25	[32]	[27]
V	3480	25	1565	-273	[27]	[28]
Mo	6285	-273	1020	1800	[30]	[31]
Ti	2730	25	1330	-273	[27]	[28]
Ta	5850	2996	2500	2996	[27]	[34]
Li	890	180	430	180	[9]	[16]
Na	1128	-273	222	-273	[30]	[28]
K	614	-273	236	-273	[30]	[28]
Rb	563	-273	85	-273	[30]	[28]
Rb	140	40	50	40	[9]	[12]
Cs	407	-273	68	-273	[30]	[28]
Cs	110	28	40	28	[30]	[28]
Sr	825	-273	221	-273	[30]	[32]
Sn	685	215	160	25	[10]	[15]
Be	2630	700	1000	700	[27]	[19]
Hg	410	-273	390	-39	[12]	[12]
Ar	43,17	-273	25,6	-273	[23]	[5]
Ne	19,70	-273	6,7	-248	[23]	[5]
Kr	52,79	-273	34,2	-273	[23]	[5]
Xe	62,11	-273	39,6	-273	[23]	[5]
Eu	480	25	330	25	[27]	[27]
Tl	700	25	240	25	[27]	[27]
Tm	950	25	330	25	[27]	[27]
Tb	1280	25	470	25	[27]	[27]
Dy	990	25	350	25	[27]	[27]
Er	1050	25	370	25	[27]	[27]
Gd	1310	25	490	25	[27]	[27]
Hf	2950	25	1150	25	[27]	[27]
Ho	1140	25	410	25	[27]	[27]
La	520	25	360	25	[27]	[27]
Nd	400	25	270	25	[27]	[27]
Lu	1620	25	610	25	[27]	[27]
Os	5400	25	2110	25	[27]	[27]
Pr	420	25	280	25	[27]	[27]
Re	5150	25	2060	25	[27]	[27]
Ru	4540	25	1760	25	[27]	[27]
Sc	1460	25	450	25	[27]	[27]
Zr	2880	25	1110	25	[27]	[27]
Y	1570	25	590	25	[27]	[27]

Bemerkung: Werte theoret. u. experim. Befunden entnommen. Max.-Min.- Angabe bezieht sich nur bei Autor [27] immer auf unterschiedliche Orientierung und gleiche Temperatur. Sonst Orientierung (schon wegen qualitativer Diskrepanzen) unberücksichtigt gelassen. Max. Schwingungsbreiten bei Wahl größerer Temperaturintervalle noch größer.

7. Auch die Ermittlung der Oberflächenenergie durch theoretisch fundierte Formeln (s. z.B. über Schwingungsfunktionen [30]) ergab z.T. unbrauchbare negative Werte. Bei theoretisch gut brauchbaren Grundformeln fehlen dann wieder not-

wendige Hilfskonstanten oder sind sehr aufwendig zu bestimmen, so daß an die Ermittlung des Temperaturganges nicht gedacht werden kann.

Diese wenigen auszugswise genannten Fakten dürften bereits die Versuche neuer Möglichkeiten der Oberflächenenergiebestimmung mit dem Hauptziel rechtfertigen, ohne Methodenwechsel die Temperaturabhängigkeit des festen Aggregatzustandes bis hinein in den flüssigen approximativ zu bestimmen.

3. Messungen im kHz- und MHz-Bereich

Fig. 1 zeigt anhand von festen (Kreuze) und flüssigen (Punkte) Elementen sowie auch Salzen und Legierungen die Tatsache einer linearen Beziehung zwischen freier Oberflächenenergie σ und adiabatischem Kompressionsmodul K_i des isotropen Zustandes. Es ist

$$\sigma = k \cdot \frac{1}{2} \left[\frac{c_{11} + c_{22} + c_{33} + 2(c_{12} + c_{23} + c_{31})}{9} + \frac{100}{s_{11} + s_{22} + s_{33} + 2(s_{12} + s_{23} + s_{31})} \right] = k \cdot \frac{1}{2} \cdot K_i \quad (1)$$

Diese Beziehung gilt für alle Kristallsysteme. Die freie Oberflächenenergie σ erhält man in erg/cm², wenn die adiabatischen Kompressionsmoduln in 10¹¹ dyn/cm² eingesetzt werden. D. h. die Elastizitätskonstanten c_{ik} des betreffenden Einkristalls werden in 10¹¹ dyn/cm² und die Elastizitätsmoduln s_{ik} in 10⁻¹³ cm²/dyn gemessen. Hat man entweder nur die c_{ik} — oder nur die s_{ik} — Werte gemessen, dann sind Umrechnungen leicht nach [35] möglich. Die Kompressionsmoduln K_i obiger Formel (1) sind Mittelwerte (Isotropiewerte analog der „average surface free energy“) des polykristallinen Haufwerkes. Diese Mittelwertbildung nach der Beziehung

$$\sigma = k \cdot K_i = \frac{k}{2} (K_V + K_R) \quad (2)$$

wird für das kubische System überflüssig, da die Kompressionsmoduln dort unabhängig von der kristallographischen Orientierung sind, eine Mittelwertbildung aus den Werten von VOIGT [1] und REÜß [2] nach

$$K_i = \frac{1}{1} (K_V + K_R) \quad (3)$$

also entfällt (K_R ist der Kompressionsmodul nach REÜß, K_V der Kompressionsmodul nach VOIGT für den Isotropiezustand). Es ist dann einfach

$$\sigma = k \cdot K_i = k \frac{c_{11} + 2c_{12}}{3} \quad (4)$$

Man nimmt danach Formel (1) für das orthorhombische, monokline und triklone System, wobei sich diese Formel für hexagonale, trigonale und tetragonale Kristalle zu

$$\sigma = k \cdot \frac{1}{2} \left[\frac{2(c_{11} + c_{12} + 2c_{13}) + c_{33}}{9} + \frac{100}{2(s_{11} + s_{12} + 2s_{13}) + s_{33}} \right] \quad (5)$$

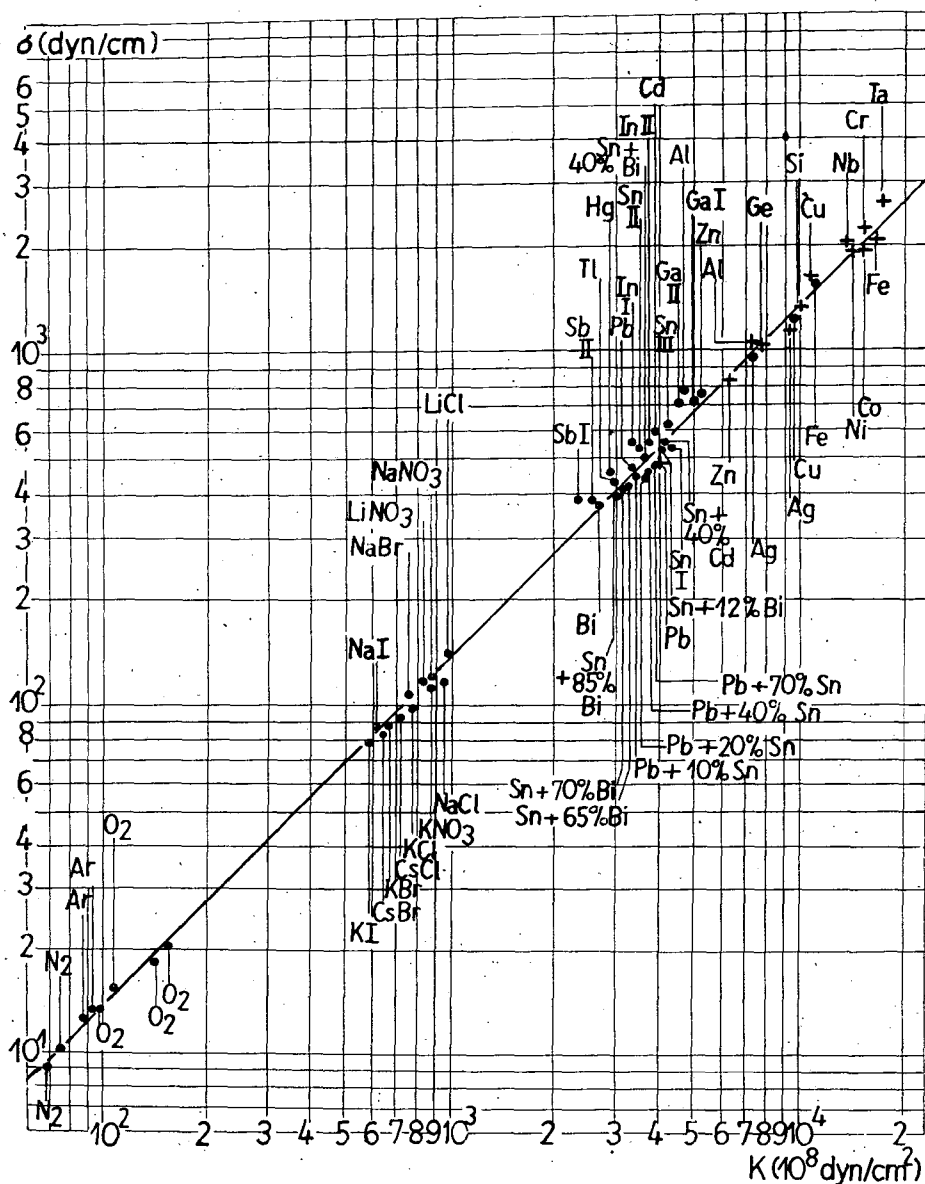


Fig. 1. Beziehung zwischen der freien Oberflächenenergie σ und dem Kompressionsmodul K , gültig für Festkörper (gekennzeichnet durch „+“) und Flüssigkeiten (gekennzeichnet durch Punkte). Man erhält im doppelt-logarithmischen Maßstab die Geradengleichung $\sigma = k \cdot K$ ($k = 142 \text{ (cm)}$).

vereinfacht. Der 2. Summand im Klammerausdruck der Formel (5) läßt sich auch mit

$$K_R = \frac{c_{33}(c_{11} + c_{12}) - 2c_{13}^2}{c_{11} + c_{12} + 2c_{33} - 4c_{13}} \quad (6)$$

ausdrücken, so daß in Formel (5) nur mit c_{ik} -Werten gerechnet zu werden braucht. Für Flüssigkeiten gilt dann bekanntlich bei Messung der Dichte ρ in g/cm³ und der Ultraschallgeschwindigkeit v in m/sec

$$K_i = V^2 \cdot \rho. \quad (7)$$

Der Zahlenfaktor k in obigen Formeln beträgt nach Fig. 1 in der Regel 142 (cm), wobei das für Fig. 1 gültige Zahlenmaterial u.a. [36] entnommen werden kann. Der Meßfehler des adiabatischen Kompressionsmoduls liegt bei 0,3—0,5% und der Methodenfehler der durch VOIGT—REÜßsche Mittelung erhaltenen K_i -Werte zumeist unter 1%. Dort, wo zuverlässige Vergleiche mit anderen konventionellen experimentellen Prüfmethoden möglich sind, (z. B. bei Sn, Nb, Zn, Co, Ni, Fe, Cr, Ta, Ag, Cu usw.), liegen die Abweichungen zumeist unter 15%. Durch die Formeln (1) bis (6) erhält man also die sog. makroskopische Oberflächenenergie (Isotropiewerte des Vielkristallhaufwerkes), was nicht nur den Vorzug besitzt, daß damit direkte Vergleiche mit der im Augenblick genauesten experimentellen Direktbestimmungsmethode (vergl. „zero creep rate method“ [22]) möglich sind, die ebenfalls makroskopische Werte liefert, sondern es ist besonders auch ein direkter Vergleich mit den Flüssigkeitswerten am Schmelzpunkt gegeben, die in der Regel ebenfalls als richtungsunabhängig betrachtet werden können.

Für das wichtigste Kristallsystem, die kubischen Kristalle, sind die in den Formeln (1) bis (6) genannten c_{11} , c_{12} und c_{44} über die Dichte und die longitudinale Ultraschallgeschwindigkeit v_L sowie transversale v_T zu bestimmen nach

$$c_{11} = V_L^2 \cdot \rho \quad (8.1)$$

$$c_{44} = V_T^2 \cdot \rho \quad (8.2)$$

für die Ausbreitung in [100]-Richtung und

$$c_{11} + c_{12} + 2c_{44} = V_L^2 \cdot \rho \quad (8.3)$$

$$c_{11} - c_{12} = 2V_T^2 \cdot \rho \quad (8.4)$$

für die Ausbreitung in [110]-Richtung. Bei hexagonalen Kristallen ist beispielsweise

$$c_{33} = V_L^2 \cdot \rho \quad (9.1)$$

$$c_{44} = V_T^2 \cdot \rho \quad (9.2)$$

für die Ausbreitung in Richtung der c -Achse und

$$c_{11} = V_L^2 \cdot \rho \quad (9.3)$$

$$c_{44} = V_T^2 \cdot \rho \quad (9.4)$$

$$c_{11} - c_{12} = 2V_T^2 \cdot \rho \quad (9.5)$$

worüber eine speziellere Arbeit oben genannter im einzelnen Auskunft gibt [35].

Literatur

- [1] Voigt, W.: Lehrbuch der Kristallphysik, Teubner-Verlag Leipzig 1928.
- [2] Reuß, A.: Z. f. angew. Math. u. Mech. **18**, 48 (1929).
- [3] Fricke, R.: Z. f. Elektrochem. **52**, 72 (1948); Naturwissenschaft. **29**, 365 (1941).
- [4] Harkins, W. D.: J. chem. phys. **10**, 268 (1942).
- [5] Haul, R.: Z. physik. Chem. **B53**, 337 (1943).
- [6] Chalmers, B., R. King, R. Shuttleworth: Proc. Roy. Soc. **A194**, 465 (1948).
- [7] Burke, J. E.: Grain control in industrial metallurgy, ASM, Cleveland, Ohio 1949.
- [8] Turnbull, D.: J. chem. Phys. **18**, 769 (1950).
- [9] Autorenkollektiv, Landolt-Börnstein, Band I, 4. Teil. S. 536—545, Springer-Verlag 1951.
- [10] Greenhill, E. B., S. R. McDonald: Nature **171**, 37 (1953).
- [11] Kingery, W. D., H. Humenik: J. phys. chem. **57**, 359 (1953).
- [12] Shtrattton, R. S.: Phil. Mag. **44**, 519 (1953).
- [13] Rienäcker, G.: Z. angew. Chem. **66**, 149 (1954).
- [14] Schubert-Birkenstedt, M.: Z. anorg. Chem. **176**, 227 (1954); Z. angew. Chem. **66**, 149 (1954).
- [15] Auerbach, R.: Werkstoff und Korrosion **5**, 208 (1954).
- [16] Skapski, A. S.: Acta Met. **4**, 576 (1956).
- [17] Zadumkin, S. N.: Aus K. Wolf: Physik u. Chem. d. Grenzflächen, Bd. 1, Akademie-Verlag 1957.
- [18] Hering, C.: Physics of powder metallurgy, McGraw-Hill, New York 1957.
- [19] Barnes, R. S.: G. B. Redding: J. nuclear energy **10**, 32 (1959).
- [20] Gilman, J. J.: J. appl. phys. **31**, 2208 (1960).
- [21] Jaccodine, R. J.: J. electrochem. Soc. **110**, 524 (1963); J. appl. phys. **31**, 2208 (1960).
- [22] Inman, M., H. Tipler: Met. Rev. **8**, 105 (1963).
- [23] Benson, G. C., T. A. Claxton: phys. chem. sol. **25**, 367 (1964).
- [24] Delchar, T. A., G. Ehrlich: J. chem. phys. **42**, 2686 (1965).
- [25] Flint, O.: J. of nuclear materials **16**, 233 (1965).
- [26] Sell, P. J.: Forschg. u. Fortschritt **41**, 166 (1967).
- [27] Richman, M. H.: Brown Univ. Tech. Rept., AT (30-1)-2394-25, Jan. 1967; Trans. ASM **60**, 719 (1967).
- [28] Awraamov, Y. G.; A. G. Gwocder: Fiz. Met i Metallov. **23**, 405 (1967).
- [29] Wittmann, F.: Z. angew. Physik **25**, 160 (1968).
- [30] Nicholas, J. F.: Austral. J. Phys. **21**, 21 (1968).
- [31] Allen, B. C.: Final Rept. AD673793 Batelle Mem. Inst. Columbus (Ohio) 1968.
- [32] Zadumkin, S. N., I. G. Shebzukova: Fiz. Met. i. Metallov. **28**, 434 (1969).
- [33] Autorenkollektiv, Handbook Chem. Phys., Chemic Rubber Co, F 19, Cleveland 1969/1970.
- [34] Hodkin, E. N., M. G. Nicholas; D. M. Poole: J. Less-Com. Met. **20**, 93 (1970).
- [35] Wawra, H. H.: Radex **24**, 88 (1971).
- [36] Wawra, H. H.: Metall **26** (1972) im Druck.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ПОВЕРХНОСТИ ПРОСТЫХ И СЛОЖНЫХ ТВЁРДЫХ ВЕЩЕСТВ С ПОМОЩЬЮ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

I. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

У. Васра, Г. Г. Васра

Имеющиеся в литературе данные о величине свободной энергии поверхностей твёрдых веществ мало пригодны из-за широкого разброса значений, полученных разными авторами. Так, например, для NaCl имеются данные, различающиеся на несколько порядков. Для других же веществ, например, для урана, тория, и т.д. данные вовсе отсутствуют. Предлагается простой метод (дана формула) для определения температурной зависимости поверхностной энергии с помощью ультразвука, позволяющий получить обширный количественный материал.

BESTIMMUNG DER FREIEN OBERFLÄCHENENERGIE FESTER ELEMENTE UND CHEMISCHER VERBINDUNGEN DURCH ULTRASCHALLMESSUNGEN. II. ANWENDUNGEN

Von

U. WAWRA und H. H. WAWRA¹

Herrn Professor Dr. Karl Schoenemann zum 74. Geburtstag gewidmet

Auf der Grundlage der in Teil I entwickelten Methodik der Bestimmung der freien Oberflächenenergie fester und flüssiger Substanzen durch Ultraschall werden Zahlenergebnisse insbesondere zur Temperaturabhängigkeit der freien Oberflächenenergie fester Elemente und chemischer Verbindungen genannt. Sie zeigen durchweg gute Übereinstimmung mit Einzelwerten konventioneller Methoden. Für NaCl ergibt sich z. B. ein Abfall der Isotropiewerte von 369 (0 °K) über 344 (300 °K), 305 (600 °K), 257 (800 °K) auf 204 (1000 °K) (alles in erg/cm²). Die „impact cleavage technique“ liefert u. a. bei 298 °K 338 erg/cm², die „heat of solution method“ über feines Pulver einen Mittelwert von 350 erg/cm².

1. Einleitung

Der Teil II der Arbeit dient zur Nennung einiger Zahlenwerte zur Temperaturabhängigkeit der freien Oberflächenenergie fester Elemente und Verbindungen. Diese Zahlenbeispiele sind ohne jedes Auswahlprinzip den ersten Resultaten eines umfassenden Computerprogramms entnommen, das Werte zur Temperaturabhängigkeit von hunderten von Werkstoffen bringt. Kurze Überprüfungen zeigen auch in andern Fällen außerordentlich befriedigende Übereinstimmungen und können angefordert werden. Auf auszugsweise und stark gekürzte Darstellung mußte hier Wert gelegt werden. Im Zusammenhang mit vorliegenden Ergebnissen sind abschließend einige Ausblicke von Interesse. Als bedeutende zusammenfassende Arbeiten müssen u.a. die Resultate aus [1] bis [9] empfohlen werden.

2. Zahlenresultate

2.1. NaCl

Tabelle 1 nennt die Zahlenwerte zur Temperaturabhängigkeit der freien Oberflächenenergie von festem isotropem polykristallinem NaCl, Tabelle 2 die entsprechenden (durch Ultraschall gewonnenen) Werte für das flüssige NaCl. Die Oberflächenenergie sinkt danach von 369 erg/cm² im Bereich des absoluten Nullpunkts bis 204 erg/cm² bei 1000 °K ab. Der für den Schmelzpunkt extrapolierte Wert beträgt etwa 170 erg/cm². Sodann fällt beim Wechsel des Aggregatzustandes

¹ Dr. Ursula Wawra und Dr. Hans Wawra, DDR-9201 Freiberg/Sa., Schulweg 7

Tabelle 1

Temperaturabhängigkeit der freien Oberflächenenergie σ_f (erg/cm²)
von isotropen NaCl-Vielkristallen ermittelt aus Einkristallmeßwerten

T (°K)	c ₁₁	c ₁₂	c ₄₄	s ₁₁	s ₁₂	s ₄₄	K _f (10 ¹¹ dyn/cm ²)	σ _f (erg/cm ²)
	(10 ⁻¹¹ dyn/cm ²)			(10 ⁻¹³ cm ² /dyn)				
4	5.73	1.04	1.33	18.483	-2.839	75.188	2.60	369
80	5.65	1.07	1.33	18.835	-2.999	75.188	2.60	369
230	5.08	1.13	1.30	21.419	-3.897	76.923	2.45	348
300	4.87	1.19	1.27	22.714	-4.460	78.740	2.42	344
400	4.50	1.29	1.25	25.477	-5.676	80.000	2.36	335
600	3.80	1.33	1.18	32.151	-8.335	84.746	2.15	305
800	3.10	1.16	1.09	40.514	-11.032	91.743	1.81	257
1000	2.40	0.96	1.00	54.012	-15.432	100.000	1.44	204

der Wert der freien Oberflächenenergie auf 135 erg/cm² (1073 °K) und 107 erg/cm² (1273 °K) (Tabelle 2), das sind bei Verflüssigung etwa 26—30%. Diese unsere Werte des festen NaCl liegen zwischen den für die (110)-Ebene gültigen Angaben von 445 erg/cm² und 189 erg/cm² (100)-Ebene bei 0 °K (theoretische Abschätzung nach [5]). Unser Raumtemperaturwert von 344 erg/cm² findet z. B. eine gute Stützung durch die 338 erg/cm² („impact cleavage method“ nach [14]), 350 erg/cm² als Mittelwert der Methode der Lösungswärme feinen Pulvers [39] oder der Bestimmung über die Sublimationsenergie (352 erg/cm² nach [26]). Bedenkt man, daß auf dem Gebiet der Bestimmung der Oberflächenenergie fester Substanzen die Sicherung der Größenordnung eine erstrebenswerte Aufgabe ist, dann sind solche Übereinstimmungen sehr gut. Methodenbedingt sind nämlich früher schon 4000 erg/cm², ja 10000 erg/cm² bis zu 1 Million erg/cm² genannt worden [19, 27].

Die Werte der freien Oberflächenenergie im flüssigen Zustand liegen übereinstimmend nach eigener Methode und den Werten von JÄGER [1] sowie MAYER [20] unterhalb der Festkörperwerte. JÄGER [1], der gegen eine alkoholische Lösung gemessen hat, bekommt geringfügig niedrigere Resultate, was einleuchtend ist. Insgesamt gesehen bekommen wir damit erstmals ein geschlossenes Bild über die Temperaturabhängigkeit des NaCl bis etwa 1400 °C. (Die c_{ik} sind [28], Dichte ρ [1] und v [11] entnommen).

Tabelle 2

Temperaturabhängigkeit der freien Oberflächenenergie σ (erg/cm²)
von flüssigem NaCl gewonnen durch Ultraschallmessungen über die Beziehung
 $\sigma = k \cdot v^2 \cdot \rho$ mit $k = 142(\text{cm})$

Temperatur T (°K)	Ultraschallgeschwindigkeit v (m/sec)	Dichte ρ (g/cm ³)	Freie Oberflächenenergie σ (erg/cm ²)
1073	2483	1.548	135
1273	2299	1.425	107

2.2 Germanium

Tabellé 3 nennt die Ergebnisse zur Temperaturabhängigkeit der freien Oberflächenenergie zwischen 0—1155 °K (c_{ik} -Werte nach [44]). Es sind bisher nur 2 andere experimentelle Werte genannt worden (JACCODINE [22] mit der Spanne 1000 erg/cm² bis 1130 erg/cm² bei 77 °K durch die Spaltmethode), die mit den eigenen 1028 erg/cm² für 0°K aber bereits die gewünschte Übereinstimmung zeigen. Abschätzungen der Richtungsabhängigkeit (bei 0 °K durch GILMAN [13]) führen mit den Werten 1110 erg/cm² ((100)-Ebene) und 1050 erg/cm² ((110)-Ebene) und 726 erg/cm² ((111)-Ebene) zu analogen Resultaten (die eigenen Ergebnisse sind bekanntlich Mittelwerte des isotropen Vielkristallhaufwerkes).

Tabelle 3

Temperaturabhängigkeit der freien Oberflächenenergie σ_i (erg/cm²) von Germanium (isotrope Vielkristalle) ermittelt aus Einkristallmeßwerten

T (°K)	c_{11}	c_{12}	c_{44}	K_i (10 ¹¹ dyn/cm ²)	σ_i (erg/cm ²)
	(10 ¹¹ dyn/cm ²)				
0	12.97	4.38	7.10	7.24	1028
298	12.40	4.13	6.83	6.87	976
373	12.34	4.19	6.77	6.90	979
473	12.19	4.16	6.68	6.83	970
573	12.01	4.09	6.59	6.73	956
673	11.83	4.01	6.50	6.62	940
773	11.65	3.93	6.41	6.50	923
873	11.44	3.44	6.31	6.37	905
973	11.21	3.73	4.21	6.22	883
1073	11.00	3.66	6.09	6.11	869
1155	10.86	3.65	5.96	6.05	859

2.3 Argon

Nachdem eine chemische Verbindung und ein Halbleiter untersucht worden waren, wird in Tabelle 4 ein festes Edelgas getestet (Ultraschallmessungem nach [9]). Diese Ergebnisse befriedigen wiederum, da die Schätzwerte von HAUL [2], die allgemein als zu tief angesehen werden, wesentlich überschritten sind, andererseits

Tabelle 4

Temperaturabhängigkeit der freien Oberflächenenergie σ_i (erg/cm²) von isotropen Argon-Vielkristallen ermittelt aus Einkristallmeßwerten

T (°K)	c_{11}	c_{12}	c_{44}	K_i	σ_i
	(10 ¹¹ dyn/cm ²)			(10 ¹¹ dyn/cm ²)	(erg/cm ²)
0	0.405	0.160	0.165	0.242	34.4
20	0.385	0.150	0.163	0.228	32.4
40	0.360	0.130	0.155	0.207	29.4
60	0.315	0.115	0.140	0.182	25.8
83.7	0.185	0.125	0.114	0.145	20.6

die rein theoretisch fundierten oberen Idealwerte nach SCHUTTLEWORTH [5] (die bei 0 °K zwischen 41 erg/cm² und 45 erg/cm² variieren) nicht erreicht werden. HAUL [2] fand 25,6 erg/cm² für 0 °K. Außerdem ist die Übereinstimmung für den flüssigen Aggregatzustand, wo direkte Vergleiche mit experimentellen Werten möglich sind, sehr gut. So werden für 84 °K freie Oberflächenenergien um 13,45 erg/cm² genannt, die Ultraschallmethode ergibt hier 13,50 erg/cm² [8].

2.4 Kupfer

Es ist hier eine Substanz aus der Reihe wichtiger Nichteisenmetalle herausgegriffen worden. Die Temperaturabhängigkeit der freien Oberflächenenergie zeigt Tabelle 5. Die Werte sinken von 2016 erg/cm² bei 0 °K über 1955 erg/cm² bei 300 °K

Tabelle 5

Temperaturabhängigkeit der freien Oberflächenenergie σ_i (erg/cm²)
von isotropen Kupfer-Vielkristallen ermittelt aus Einkristallmeßwerten

T (°K)	c_{11}	c_{12}	c_{44}	s_{11}	s_{12}	s_{44}	K_i (10 ¹¹ dyn/cm ²)	σ_i (erg/cm ²)
	(10 ¹¹ dyn/cm ²)			(10 ⁻¹³ cm ² /dyn)				
0	17.63	12.49	8.18	13.752	-5.703	12.225	14.20	2016
100	17.50	12.43	8.06	13.936	-5.788	12.407	14.12	2005
200	17.19	12.28	7.81	14.376	-5.990	12.804	13.92	1977
300	16.90	12.20	7.54	14.991	-6.285	13.263	13.77	1955
400	16.55	12.05	7.31	15.635	-6.587	13.680	13.55	1924
500	16.15	11.85	7.04	16.340	-6.915	14.205	13.28	1886
600	15.75	11.65	6.77	17.114	-7.276	14.771	13.02	1849
700	15.35	11.45	6.50	17.965	-7.676	15.385	12.75	1811
800	14.95	11.25	6.23	18.908	-8.119	16.051	12.48	1772

auf 1772 erg/cm² bei 800 °K ab und führen extrapoliert direkt in den Bereich, der durch andere experimentelle Methoden in Schmelzpunktsnähe gebildet wird (1417 erg/cm² bis 1800 erg/cm² nach [4, 12]). Ebenfalls weicht unser für den Schmelzpunkt gültige Wert der freien Oberflächenenergie des flüssigen Kupfers mit 1340 erg/cm² nur um 1% von dem Bestwert [18] anderer experimenteller Methoden (1355 erg/cm²) ab. Die c_{ik} sind [29] entnommen.

2.5 Kalium

Die Ultraschallpüfmethode wird hier verwandt, um eine Entscheidung in der Frage herbeizuführen, welcher der beiden Oberflächenenergiwerte 400.5 erg/cm² oder 101 erg/cm² (beide in [41] ohne Kommentar als für den Schmelzpunkt gültige Flüssigkeitswerte genannt) der zutreffendere ist. Tabelle 6 fällt diese Entscheidung ganz eindeutig im Sinne des niedrigeren Oberflächenenergiwertes von 101 erg/cm², der sich übrigens auch logisch in die analogen Flüssigkeitswerte des Na, Rb, Cs und Li am Schmelzpunkt einordnet. Die Festkörperwerte der Ultraschallmethode ergeben 136 erg/cm² (4.2 °K), 132 erg/cm² (120 °K), 128 erg/cm² (195 °K), und 121 erg/cm²

Tabelle 6

Temperaturabhängigkeit der freien Oberflächenenergie σ (erg/cm²)
 von flüssigen Kalium gewonnen durch Ultraschallmessungen über die Beziehung
 $\sigma = k \cdot v^2 \cdot \rho$ mit $k = 367$ (cm)

Temperatur T (°K)	Ultraschallgeschwindigkeit v (m/sec)	Dichte ρ (g/cm ³)	Freie Oberflächenenergie σ (erg/cm ²)
337	1820	0.83	101
373	1802	0.817	97
473	1752	0.795	90
573	1702	0.772	82

v- und ρ -Werte aus Landolt—Börnstein, Bd. II, Teil 5. 1967

bei 295 °K für Kalium (c_{ik} nach [42]). RICHMAN [46] findet bei rein theoretischen Abschätzungen 100 erg/cm² (in der (111)-Ebene), 130 erg/cm² (in der (112)-Ebene) und 150 erg/cm² (in der (100)-Ebene) bei 298 °K, was die eigenen 121 erg/cm² des regellos orientierten Vielkristallhaufwerkes gut stützt. Erwiesen ist damit, daß die Werte von STRATTON [7] von 80 erg/cm² bei 0 °K viel zu tief sind (wie auch seine anderen theoretisch fundierten Abschätzungen chemischer Elemente).

2.6 Cäsiumbromid

Tabelle 7. gibt die Temperaturabhängigkeit der freien Oberflächenenergie von CsBr an, stellvertretend für die große Zahl der Substanzen, für die Vergleichswerte in dieser Weise noch nicht vorliegen. Der gute Ausfall der Ultraschallprüfung (c_{ik} nach [42]) zeigt sich schon daran, daß der auf den Schmelzpunkt extrapolierte Wert (130 erg/cm²) wiederum rund $\frac{1}{3}$ über dem entsprechenden Flüssigkeitswert am Schmelzpunkt liegt (90 erg/cm² durch Ultraschalltests und 84 erg/cm² durch Messungen gegen alkoholische Lösung [1]).

Tabelle 7

Temperaturabhängigkeit der freien Oberflächenenergie σ_i (erg/cm²) von
 isotropen Cäsiumbromid-Vielkristallen ermittelt aus Einkristallmeßwerten

T (°K)	c_{11}	c_{11}	c_{44}	K_i (10^{11} dyn/cm ²)	σ_i (erg/cm ²)
	(10 ¹¹ dyn/cm ²)				
0	3.39	1.05	1.02	1.83	260
100	3.28	1.01	0.94	1.77	251
200	3.17	0.93	0.84	1.68	239
300	3.06	0.85	0.75	1.59	226
400	2.95	0.78	0.66	1.50	213
500	2.81	0.71	0.57	1.41	200
600	2.63	0.64	0.48	1.30	184
700	2.44	0.56	0.38	1.19	169
780	2.30	0.43	0.33	1.05	149

Greifen wir abschließend der Kürze halber noch aus den mehreren hundert Substanzen, für die die Temperaturabhängigkeit des festen Aggregatzustandes bestimmt wurde, allein die Raumtemperaturwerte des Te (344), Sn (822), Ta (2730), Nb (2400), Fe (2353), Na (233), Rb (83,6), In (597), U (1606), Si (1389), CuCl (305), CaO (1540), Sb (630), Bi (497), Se (300), S (347), Lu (675), Ga (818), Ni (2607), Al (1106), Pb (633), KCl (250), Li (418) (alles in erg/cm²) heraus, um nur einige interessante zu nennen, dann zeigt sich nicht nur in der Vielzahl der Fälle eine gute Übereinstimmung mit konventionellen Tests, sondern auch die Möglichkeit, überhaupt erst einmal zu einem ersten approximativen Zahlenwert für diesen oder jenen Werkstoff zu gelangen.

3. Ausblick

Wie in jedem andern Forschungsgebiet sind auch hier die erhaltenen Formeln und Zahlenwerte eingebettet in eine Kette von Einzelfortschritten. Ausgezeichnete Untersuchungen zum Einsatz der Schallgeschwindigkeitsmessungen bei der Oberflächenenergiebestimmung sind u. a. durch die Arbeiten [3], [6], [15], [16], [17], [20], [24], [31], [34] gegeben. Allen gemeinsam ist aber, daß es nicht in einem einzigen Fall gelang, Zahlenmaterial für die Temperaturabhängigkeit der freien Oberflächenenergie für den Bereich des festen Aggregatzustandes bis hinein in den flüssigen anzugeben, was das Ziel der vorliegenden Arbeit ist, als ein entscheidende Kriterium der technischen Praxis.

Andererseits können für die künftige Bearbeitung dieses Forschungsgebietes in analoger Weise jetzt schon verschiedene Fakten genannt werden, die beachtenswert sind:

Erstens muß herausgestellt werden, daß mit den bekannten Ultraschall- und Elastomatgeräten u. ä. im Probeninnern gemessen wird, während die meisten andern konventionellen Methoden an der Oberfläche messen. Der Ultraschalltest ist also weit weniger von Einflüssen des umgebenden Mediums abhängig als Meßmethoden, die an der Oberfläche messen bzw. Oberflächenschichten erfassen. U. a. beeinflußt die physikalische Adsorption die elastischen Konstanten von Einkristallen überhaupt nicht [37], d. h. auch dann nicht, wenn sich die adsorbierten Gase in porösen keramischen Systemen befinden. Schon damit wird klar, daß man die Wahl einer bestimmten Prüfmethode vorzugsweise nach dem spezifischen Ziel der Prüfungsaufgabe zu treffen hat.

Im Zusammenhang damit ist die Frage nach der Existenz hexagonaler Oberflächenschichten auf (100)-Ebenen von Gold, Platin, Rhenium etc. [35, 32] bzw. hexagonaler Arrangements von Sauerstoff-Ionen auf Re [32] usw. von Interesse. U. a. sollte es unter solchen Verhältnissen nicht verwundern, wenn die auf die Probenoberfläche der Relaxationszeit $t \rightarrow \infty$ fixierten Prüfverfahren z. T. zu wesentlich tieferen Werten führen als die Ultraschalltests. Da zudem erweisen ist, daß diese hexagonalen Oberflächenschichten (u. a. auf (100)-Ebenen von Au und Pt) nur in bestimmten Temperaturbereichen auftreten [36], steht die Notwendigkeit von Ultraschalltests u. a. außer Zweifel.

Zweitens sind Effekte der Oberflächen-Relaxation u. ä. m. in den Zahlenwerten des vorliegenden Ultraschallmeßverfahrens nicht besonders berücksichtigt. Es ließen sich analog FLOOD [37] bzw. BENSON [23] nun ebenfalls Korrekturen anbringen, wie das auch für die gegenwärtig zuverlässigste experimentelle Direktbestimmungsmethode

de (zero-creep technique) notwendig wird (hier müssen z. T. ebenfalls probengeometrische Faktoren durch Korrekturen der Meßergebnisse berücksichtigt werden). Die Bemerkungen FLOODS [37] scheinen deutlich zu machen, daß dieses Korrigieren zunächst wohl noch nicht eindeutig klarere Verhältnisse schafft. Auch BENSON [23] hat zunächst recht erheblich ausfallende Korrekturglieder später wieder zu niedrigeren Beträgen hin korrigiert, so daß (besonders bei Salzen, Oxiden, Karbiden usw.) hinsichtlich weiterer Korrekturvorhaben u. a. auf die Arbeiten von LIVEY und MURREY [10], WALTON [25] u. a. verwiesen wird. Unter diesen und ähnlichen Aspekten sind die Oberflächenenergie-Prüfverfahren und besonders die Ultraschall-Testmethode des gegenwärtigen Standes zu betrachten, wobei letztere die dringend benötigten ersten Abschätzungen der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenenergie für viele Werkstoffe liefert. Weitere Verbesserungen sind selbstverständlich schon jetzt denkbar (u. a. eventuelle Prüfung über Oberflächenwellen).

Drittens muß bei allen Vergleichen und künftigen prüftechnischen Verbesserungen auch daran gedacht werden, daß die effektive Oberflächenenergie *während* des Experiments zumeist ja gar nicht konstant bleibt (die Ultraschalltestmethode dürfte hiervon am wenigsten betroffen werden). Bei der Oberflächenenergie-Bestimmung der Relaxationszeit $t \rightarrow \infty$ kann man davon ausgehen, daß z. B. Umordnungen in der Oberfläche durch Partikelaufnahme (Chemisorption), physikalische Adsorption, rein gittergeometrische Oberflächeneffekte bzw. Vibrationsphänomene zeitfaktormäßig voll ablaufen konnten und spezifisches Gleichgewicht genähert vorliegt. Bei der vieldiskutierten Spalttechnik usw. kann man die „fresh surface“ (Relaxationszeit $t=0$) als die ohne Partikelumordnungen in Oberflächenschichten und ohne Partikelanlagerungen bzw. Partikelaufnahme entstandene Festkörperoberfläche definieren. Da aber eine Zerreißzeit (Bruchzeit) $t=0$ eben nur näherungsweise möglich ist, ist man gezwungen von „quick-cleavage“ und „slow-cleavage technique“ [19] zu sprechen, und die Meßergebnisse klaffen ja dann auch erwiesenermaßen (z. B. NaCl) schnell um einen Faktor 10 auseinander.

Literatur

- [1] Jäger, F. M.: Z. anorg. Chem. **101**, 1 (1917).
- [2] Haul, R.: Z. physik. Chem. **B53**, 337 (1943).
- [3] Auerbach, R.: Experientia **4**, 13, (1948); Kolloid. Z. **113**, 97 (1949); **114**, 145 (1949).
- [4] Udin, H., A. J. Shaler, J. Wolf.: Trans. AIME **185**, 186 (1949).
- [5] Shuttleworth, R.: Proc. Roy. Soc. **A62**, 167 (1949).
- [6] Altenburg, K.: Z. physik. Chem. **195**, 145 (1950).
- [7] Shtrattou, R.: Phil. Mag. **44**, 1236 (1953).
- [8] Autorenkollektiv, Gmelin, Handbuch d. anorg. Chem. Bd. Argon, Verlag Chemie Weinheim 1955.
- [9] Henkel, J.: J. Chem. Phys. **23**, 686 (1955); Phys. Rev. **151**, 689 (1966).
- [10] Livey, D. T., P. Murray: J. Amer. Ceram. Soc. **39**, 363 (1956).
- [11] Bockris, O. M., N. E. Richards: Proc. Roy. Soc. (A) **241**, 44 (1957).
- [12] Fisher, J. C., C. G. Dunn: Surface and interfacial tensions of single-phase solids. Verlag John Wiley 1957.
- [13] Gilman, J. J.: J. appl. phys. **31**, 2213 (1960).
- [14] Kusnezov, W. D.: Einfluß d. Oberflächenenergie auf das Verhalten fester Körper. Akad. Verlag Berlin 1961.
- [15] Rao, R. V., V. V. Rao: Z. physik. Chem. **221**, 357 (1962).
- [16] Demtschenko, W. I.: Z. fiz. Kim. **36**, 2524 (1962).
- [17] Pitschugin, J. F.: Izv. vyssich utschebnych zaved. Fiz., Tomsk Nr. 6, S. 77, (1962).
- [18] Grosse, A. V.: J. inorg. nuclear chem. **24**, 153 (1962).

- [19] Norman, S.: Amer. J. Phys. 30, 51 (1962).
- [20] Mayer, S. W.: J. phys. chem. 67, 2163 (1963).
- [21] Inman, M., H. Tipler: Met. Rev. 8, 105 (1963).
- [22] Jaccodine, R. J.: J. Electrochem. Soc. 110, 524 (1963).
- [23] Benson, G. C., P. I. Freeman: Advanc. chem. 33, 26 (1961); J. Amer. Ceram. Soc. 46, 43 (1963).
- [24] Nischenko, W. I.: Diss. Univ. Kiev 1963.
- [25] Walton, A. G.: J. Amer. Ceram. Soc. 48, 151 (1965).
- [26] Bruce, R. H.: Aspects of the surface energy of ceramics, Edit. G. H. Stewart, Acad. Press, London 1965.
- [27] Bikerman, J. J.: phys. stat. sol. 10, 9 (1965).
- [28] Overton, W., R. Swim: Phys. Rev. 84, 758 (1951); Phys. Rev. 49, 50 (1963); 50, 449 (1963); 61, 84 (1942); 161, 877 (1967).
- [29] Overton, W., J. Gaffney: Phys. Rev. 98, 969 (1955); J. Phys. Chem. Sol. 16, 92 (1960); J. Appl. Phys. 37, 3569 (1966).
- [30] Gilman, J. J.: Trans. ASM 59, 597 (1966).
- [31] Demtschenko, B. B.: Fiz. Met. i Metallov. 21, 632 (1966).
- [32] Tucker, C. W.: J. Appl. Phys. 37, 3013 (1966).
- [33] Jones, H., G. M. Leak: Metal Sci. J. 1 211 (1967).
- [34] Yatschimirski, V. K.: Ukrain. Kim. Zur. 33, 881 (1967).
- [35] Fedaki, D. G., N. A. Gjostein: Surface Sci. 8, 77 (1967).
- [36] Somorai, G. A.: Surface Sci. 8, 98 (1967).
- [37] Flood, A.: The Solid-gas Interface, Vol. I, 1967, Chapt. 8, S. 203—264, Marcel Dekker Inc., New York.
- [38] Allen, B. C.: Final Rept. AD. 673793 Batelle Mem. Inst. Columbus (Ohio) 1968.
- [39] Juga, J. J.: Surface Energy of ceramic materials, Batelle Mem. Inst. Columbus (Ohio) 1969.
- [40] Zadukmin, S. N. I. G. Shebzukova: Fiz. Met. i Metallov. 28, 434 (1969).
- [41] Autorenkollektiv, Handbook Chem. Phys., Chemic. Rubber Co, F 19 (1969/70).
- [42] Hearmon, R. F.: Landolt-Börnstein, Neue Serie, Gruppe III, Bd. 1, Elastische Konstanten, Springer-Verlag 1969.
- [43] Andreeva, I. A., V. S. Iuschchenko, L. S. Briukhanova, E. D. Shchukin und P. A. Rehbinders: Dokl. Akad. Nauk 191, 373 (1970) Nr. 2.
- [44] Burenkov, J. A., C. P. Nikanorov, A. W. Stepanov: Fiz. Tverd. tela 12, 2428 (1970).
- [45] Jones, H.: Metal Sci. J. 5, 15 (1971).
- [46] Richman, M. H.: Brown Univ. Techn. Rept., AT (30-1)-2394-25, Jan. 1967.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ПОВЕРХНОСТИ ПРОСТЫХ И СЛОЖНЫХ ТВЁРДЫХ ВЕЩЕСТВ С ПОМОЩЬЮ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

У. Вавра, Г. Г. Вавра

На основе описанной в первой части методики указываются количественные результаты температурной зависимости свободной поверхностной энергии твердых простых и сложных веществ. Почти все они хорошо совпадают с отдельными значениями, полученными другими традиционными методами. Для NaCl например, было получено уменьшение значений изотропии от 369 (0° K) через 344 (300° K) до 204 (1000° K) (все данные в эрг/см²). По методу раскальвания, было получено значение 338 эрг/см² (298° K), а по методу теплоты растворения мелкого порошка среднее значение составляет 350 эрг/см².

TETRAGONALLY DISTORTED TETRAHEDRAL ML_4 -COMPLEXES. III*

Splitting of the d^4 -Configuration in Strong Ligand Field of D_{2d} Symmetry

By

M. I. BÁN

Institute of General and Physical Chemistry, Attila József University, Szeged

(Received January 22, 1973)

The energies of spectroscopic terms arising from the splittings, in ligand field of D_{2d} symmetry, of d^4 strong field configurations have been given in expressions of the electronic repulsion parameters B and C , the three ligand field parameters K , L and M and the distortion angle β .

By using the assumptions made and the procedure described in the previous papers [1] of the series, the matrix elements of electron-electron and electron-ligand field interactions¹ have been calculated.

In the matrices, B and C are the usual electronic repulsion (Racah's) parameters and

$$K = \frac{5}{42} D_4 (35 \cos^4 \beta - 30 \cos^2 \beta + 3),$$

$$L = \pm \frac{5}{6} D_4 (1 - \cos^2 \beta)^2,$$

$$M = D_2 (3 \cos^2 \beta - 1),$$

where D_2 and D_4 denote — apart from numerical factors — the integrals related to second-order and fourth-order spherical harmonics, and the plus and minus signs occurring in the expression of L correspond² to orientation 1 and orientation 2, resp., described in [1a].

The complete energy matrices are:

$${}^5A_1 [b_1 b_2 e^2]: -6K - 2M \quad (1)$$

$${}^5B_1 [a_1 b_2 e^2]: 6L + 2M \quad (2)$$

$${}^5B_2 [a_1 b_1 e^2]: -6L + 2M \quad (3)$$

$${}^5E [a_1 b_1 b_2 e]: 6K - M \quad (4)$$

* Part II: Acta Phys. et Chem. Szeged **18**, 185 (1972).

¹ The corresponding integrals are composed of determinantal functions [2] and the operators (3) and (8) of [1a].

² Through the series, all the calculations are based on orientation 1.

3A_1	$a_1 b_1 e^3$	$a_1 b_2 e^3$	$a_1 b_3 e^3$	$b_1 b_3 e^3$
$a_1 b_1 e^3$	$10B+4C-6L+2M$	$3B$	$\sqrt{3} B$	$-\sqrt{6} B$
$a_1 b_2 e^3$		$10B+4C+6L+2M$	$-\sqrt{3} B$	$-\sqrt{6} B$
$b_1 b_2 e^3$			$6B+4C-6K-2M$	0
$b_1 b_3 e^3$				$12B+4C-6K-2M$

(5)

3A_2	$a_1^2 e^3$	$b_1^2 e^3$	$b_2^2 e^3$	$a_1^2 b_1 b_2$	$a_1 b_1 e^3$	$a_1 b_2 e^3$	$b_1 b_2 e^3$
$a_1^2 e^3$	$26B+5C+6K+6M$	$4B+C$	$4B+C$	$6B$	$-\sqrt{6} B$	$\sqrt{6} B$	0
$b_1^2 e^3$	$6B+5C-6K-12L-2M$	C	0	0	$\sqrt{6} B$	0	$-\sqrt{18} B$
$b_2^2 e^3$		$6B+5C-6K+12L-2M$	0	0	0	$-\sqrt{6} B$	$-\sqrt{18} B$
$a_1^2 b_1 b_2$				$5B+5C+18K$	$-\sqrt{6} B$	$\sqrt{6} B$	$\sqrt{2} (B+C)$
$a_1 b_1 e^3$					$10B+4C-6L+2M$	$-3B$	$-\sqrt{75} B$
$a_1 b_2 e^3$						$10B+4C+6L+2M$	$\sqrt{75} B$
$b_1 b_2 e^3$							$18B+6C-6K-2M$

(6)

3B_1	$a_1b_1b_2^2$	$a_1b_1e^2$	$a_1b_2e^2$	$a_1b_2e^2$	$b_1b_2e^2$
$a_1b_1b_2^2$	$13B+5C+12K+6L-4M$	$\sqrt{2}(3B+C)$	$-\sqrt{18}B$	$6B$	$-\sqrt{6}B$
$a_1b_1e^2$		$16B+6C-6L+2M$	$-3B$	$\sqrt{18}B$	$-\sqrt{75}B$
$a_1b_2e^2$			$12B+4C+6L+2M$	$-\sqrt{8}B$	$-\sqrt{3}B$
$a_1b_2e^2$				$8B+4C+6L+2M$	$-\sqrt{6}B$
$b_1b_2e^2$					$12B+4C-6K-2M$

(7)

3B_2	$a_1b_1^2b_2$	$a_1b_1e^2$	$a_1b_1e^2$	$a_1b_2e^2$	$b_1b_2e^2$
$a_1b_1^2b_2$	$13B+5C+12K-6L-4M$	$-\sqrt{18}B$	$-6B$	$\sqrt{2}(3B+C)$	$\sqrt{6}B$
$a_1b_1e^2$		$12B+4C-6L+2M$	$\sqrt{8}B$	$-3B$	$\sqrt{3}B$
$a_1b_1e^2$			$8B+4C-6L+2M$	$-\sqrt{18}B$	$-\sqrt{6}B$
$a_1b_2e^2$				$16B+6C+6L+2M$	$\sqrt{75}B$
$b_1b_2e^2$					$12B+4C-6K-2M$

(8)

3E	$a_1 c^3$	$b_1 c^3$	$b_2 c^3$	$a_1^2 b_1 c$	$a_1^2 b_2 c$	$a_1 b_1^2 c$	$b_1^2 b_2 c$	$a_1 b_2^2 c$	$b_1 b_2^2 c$	$a_1 b_1 b_2 c$	$a_1 \bar{b}_1 b_2 c$	$a_1 b_1 b_2 \bar{c}$
$a_1 c^3$	$22B+5C-6K+5M$	$-\sqrt{12} B$	$\sqrt{12} B$	$-\sqrt{3} B$	$\sqrt{3} B$	$3B+C$	0	$3B+C$	0	$3B$	$\sqrt{\frac{9}{2}} B$	$\sqrt{\frac{81}{2}} B$
$b_1 c^3$	$6B+5C-12K-6L+M$	0	$B+C$	0	$-\sqrt{3} B$	$3B$	0	$3B+C$	$-\sqrt{3} B$	$\sqrt{\frac{3}{2}} B$	$\sqrt{\frac{3}{2}} B$	
$b_2 c^3$	$6B+5C-12K+6L+M$	0	$B+C$	0	$3B+C$	$\sqrt{3} B$	$3B$	0	$-\sqrt{6} B$	0		
$a_1^2 b_1 c$			$11B+5C+12K-6L+3M$	$-3B$	$-\sqrt{12} B$	0	0	$4B+C$	$-\sqrt{27} B$	$\sqrt{\frac{27}{2}} B$	$\sqrt{\frac{3}{2}} B$	
$a_1^2 b_2 c$			$11B+5C+12K+6L+3M$	0	$4B+C$	$\sqrt{12} B$	0	$\sqrt{3} B$	$-\sqrt{\frac{75}{2}} B$	$\sqrt{\frac{3}{2}} B$		
$a_1 b_1^2 c$				$7B+5C+6K-12L-M$	$-\sqrt{27} B$	C	0	$3B$	$\sqrt{\frac{9}{2}} B$	$\sqrt{\frac{9}{2}} B$	(9)	
$b_1^2 b_2 c$					$21B+5C-6L-5M$	0	0	$-\sqrt{3} B$	$-\sqrt{\frac{75}{2}} B$	$-\sqrt{\frac{3}{2}} B$		
$a_1 b_2^2 c$					$7B+5C+6K+12L-M$	$\sqrt{27} B$	0	0	$\sqrt{18} B$			
$b_1 b_2^2 c$						$21B+5C+6L-5M$	$-\sqrt{12} B$	$\sqrt{6} B$	$\sqrt{24} B$			
$a_1 b_1 b_2 c$							$8B+4C+6K-M$	$-\sqrt{2} B$	0			
$a_1 b_1 b_2 e$								$12B+4C+6K-M$	$3B$			
$a_1 \bar{b}_1 b_2 e$									$10B+4C+6K-M$			

1A_1	e^4	$a_1^2 b_1^2$	$a_1^2 b_2^2$	$b_1^2 b_2^2$	$a_1^2 e^2$	$b_1^2 e^2$	$b_2^2 e^2$	$a_1 b_1 e^3$	$a_1 b_2 e^3$	$b_1 b_2 e^3$
e^4	$15B+8C-18K+4M$	0	0	0	$\sqrt{2}(B+C)$	$\sqrt{2}(3B+C)$	$\sqrt{2}(3B+C)$	$\sqrt{12} B$	$-\sqrt{12} B$	$-\sqrt{108} B$
$a_1^2 b_1^2$	$5B+8C+18K-12L$	C	$4B+C$	0	$\sqrt{2}(3B+C)$	$\sqrt{2}(B+C)$	0	$\sqrt{12} B$	0	0
$a_1^2 b_2^2$	$5B+8C+18K+12L$	0	$4B+C$	0	$\sqrt{2}(3B+C)$	0	$\sqrt{2}(B+C)$	0	$-\sqrt{12} B$	0
$b_1^2 b_2^2$	$45B+8C+6K-8M$	0	$45B+8C+6K-8M$	0	$\sqrt{2}(3B+C)$	$\sqrt{2}(3B+C)$	$\sqrt{2}(3B+C)$	0	0	$-\sqrt{108} B$
$a_1^2 e^2$		$38B+9C+6K+6M$	$4B+C$	$4B+C$	$4B+C$	$4B+C$	$4B+C$	$\sqrt{150} B$	$-\sqrt{150} B$	0
$b_1^2 e^2$		$18B+9C-6K-12L-2M$	0	0	$18B+9C-6K-12L-2M$	0	0	$\sqrt{150} B$	0	$-\sqrt{54} B$
$b_2^2 e^2$		$18B+9C-6K+12L-2M$	0	0	$18B+9C-6K+12L-2M$	0	0	$-\sqrt{150} B$	$-\sqrt{54} B$	$-\sqrt{54} B$
$a_1 b_1 e^2$								$18B+6C-6L+2M$	$-3B$	$-3B$
$a_1 b_2 e^2$								$18B+6C+6L+2M$	$3B$	$3B$
$b_1 b_2 e^2$								$18B+6C-6K-2M$	$-6K-2M$	$-6K-2M$

(10)

1B_1	$a_1^2 e^2$	$b_1^2 e^2$	$a_1 b_1 b_2^2$	$a_1 b_1 e^2$	$a_1 b_2 e^2$	$b_1 b_2 e^2$
$a_1^2 e^2$	$32B+7C+6K+6M$	$4B+C$	0	$\sqrt{150} B$	$-\sqrt{18} B$	0
$b_1^2 e^2$	$12B+7C-6K-12L-2M$	C	0	$\sqrt{150} B$	0	$-\sqrt{18} B$
$b_2^2 e^2$	$12B+7C-6K+12L-2M$		$-\sqrt{12} B$	0	$\sqrt{18} B$	$\sqrt{18} B$
$a_1 b_1 b_2^2$			$21B+7C+12K+6L-4M$	$\sqrt{2}(3B+C)$	$-\sqrt{54} B$	$-\sqrt{6} B$
$a_1 b_1 e^2$			$24B+8C-6L+2M$		$-\sqrt{27} B$	$-\sqrt{75} B$
$a_1 b_2 e^2$					$12B+6C+6L+2M$	$3B$
$b_1 b_2 e^2$						$12B+6C-6K-2M$

(11)

1B_2	$a_1^3e^2$	$b_1^3e^2$	$b_2^3e^2$	$a_1b_1^2b_2$	$a_1b_1e^2$	$a_1b_2e^2$	$b_1b_2e^2$
$a_1^3e^2$	$32B+7C+6K+6M$	$4B+C$	$4B+C$	0	$\sqrt{18}B$	$-\sqrt{150}B$	0
$b_1^3e^2$	$12B+7C-6K-12L-2M$	C	C	$\sqrt{12}B$	$-\sqrt{18}B$	0	$\sqrt{18}B$
$b_2^3e^2$			$12B+7C-6K+12L-2M$	0	0	$-\sqrt{150}B$	$-\sqrt{18}B$
$a_1b_1^2b_2$				$21B+7C+12K-6L-4M$	$-\sqrt{54}B$	$\sqrt{2}(3B+C)$	$\sqrt{6}B$
$a_1b_1e^2$					$12B+6C-6L+2M$	$-\sqrt{27}B$	$-3B$
$a_1b_2e^2$						$24B+8C+6L+2M$	$\sqrt{75}B$
$b_1b_2e^2$							$12B+6C-6K-2M$

(12)

1E	$a_1 e^3$	$b_1 e^3$	$b_2 e^3$	$a_1^2 b_1 e$	$a_1^2 b_2 e$	$a_1 b_1^2 e$	$b_1^2 b_2 e$	$a_1 b_2^2 e$	$b_1 b_2^2 e$	$a_1 b_1 b_2 e$	$a_1 b_1 b_2 e$
$a_1 e^3$	$\frac{24B+7C-6K+5M}{-6K+5M}$	$-\sqrt{48} B$	$\sqrt{48} B$	$-\sqrt{3} B$	$\sqrt{3} B$	$3B+C$	0	$3B+C$	0	$\sqrt{\frac{27}{2}} B$	$-\sqrt{\frac{81}{2}} B$
$b_1 e^3$		$\frac{12B+7C-12K-6L+M}{-6L+M}$	$-6B$	$B+C$	0	$-\sqrt{3} B$	$-9B$	0	$3B+C$	$-\sqrt{\frac{9}{2}} B$	$\sqrt{\frac{3}{2}} B$
$b_2 e^3$			$\frac{12B+7C-12K+6L+M}{+6L+M}$	0	$B+C$	0	$3B+C$	$\sqrt{3} B$	$-9B$	0	$-\sqrt{6} B$
$a_1^2 b_1 e$				$\frac{17B+7C+12K-6L+3M}{-6L+3M}$	$3B$	$-\sqrt{48} B$	0	0	$4B+C$	$-\sqrt{\frac{81}{2}} B$	$\sqrt{\frac{3}{2}} B$
$a_1^2 b_2 e$					$\frac{17B+7C+12K+6L+3M}{+6L+3M}$	0	$4B+C$	$\sqrt{48} B$	0	$-\sqrt{\frac{9}{2}} B$	$-\sqrt{\frac{75}{2}} B$
$a_1 b_1^2 e$						$\frac{9B+7C+6K-12L-M}{-12L-M}$	$-\sqrt{3} B$	C	0	$\sqrt{\frac{27}{2}} B$	$-\sqrt{\frac{9}{2}} B$
$b_1^2 b_2 e$							$\frac{27B+7C-6L-5M}{-6L-5M}$	0	$-6B$	$\sqrt{\frac{9}{2}} B$	$-\sqrt{\frac{75}{2}} B$
$a_1 b_2^2 e$								$\frac{9B+7C+6K+12L-M}{+12L-M}$	$\sqrt{3} B$	0	$-\sqrt{18} B$
$b_1 b_2^2 e$									$\frac{27B+7C+6L-5M}{+6L-5M}$	$-\sqrt{18} B$	$\sqrt{24} B$
$a_1 b_1 b_2 e$										$\frac{12B+6C+6K-M}{+6K-M}$	$-\sqrt{27} B$
$a_1 b_1 b_2 e$											$\frac{18B+6C+6K-M}{+6K-M}$

(13)

1A_2	$a_1^2 b_1 b_2$	$a_1 b_1 e^2$	$a_1 b_2 e^2$	$b_1 b_2 e^2$
$a_1^3 b_1 b_2$	$5B + 7C + 18K$	$-\sqrt{6} B$	$\sqrt{6} B$	$\sqrt{2} (B + C)$
$a_1 b_1 e^2$		$18B + 6C - 6L + 2M$	$3B$	$-\sqrt{75} B$
$a_1 b_2 e^2$			$18B + 6C + 6L + 2M$	$\sqrt{75} B$
$b_1 b_2 e^2$				$18B + 8C - 6K - 2M$

(14)

The energy expressions (1)—(14) can easily be transcribed for d^8 -configuration. Then — apart from a constant energy contribution — the matrix elements related with interelectronic repulsions remain unchanged and the ligand field energies — apart from another additive constant — are found by reversing the signs of those for the d^4 -configuration.

The energy matrices can be used — as was shown in [3] — for the interpretation of the electronic absorption spectra of d^n -complexes.

References

- [1] a) Bán, M. I.: Acta Phys. et Chem. Szeged **18**, 45 (1972);
 b) Bán, M. I.: ibid **18**, 185 (1972).
 [2] Gilde, F. J., M. I. Bán: Acta Phys. et Chem. Szeged **5**, 3 (1959); Magy. Fiz. Folyóirat **8**, 95 (1960); and unpublished results.
 [3] Bán, M. I., J. Császár, M. Hegyháti: J. Mol. Structure (in press).

ТЕТРАГОНАЛЬНО ДЕФОРМИРОВАННЫЕ ТЕТРАЭДРИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ ML_4 . III

РАСЩЕПЛЕНИЕ d^4 -КОНФИГУРАЦИЙ В СИЛЬНЫХ ПОЛЯХ ЛИГАНДОВ D_{2d} СИММЕТРИЙ

М. И. Бан

Используя приближение сильного поля, рассчитали энергетическое состояние электронов, происходящих при расщеплении конфигурации создаваемых из d^4 электронных структур в лигандных полях D_{2d} (деформированные тетраэдрические) симметрии в зависимости от параметров электростатических и лигандных полей, а также угла деформации.

STRUCTURE AND THERMAL STABILITY OF AMMONIUM PERCHLORATE

By
F. SOLYMOSI

Gas Kinetic Research Group of the Hungarian Academy of Sciences, Szeged

(Received January 16, 1973)

The structure of ammonium perchlorate, the methods used to study its thermal decomposition and the kinetics and the mechanism of the decomposition are critically reviewed on the basis of literature data.

Introduction

Ammonium perchlorate (AP) can be regarded as the most important compound of the perchlorate salts. During the last 10—15 years several hundred publications have appeared on its physical-chemical properties. Very great efforts have also been made in our laboratory to understand its thermal behaviour. One of the reasons for this great interest is the fact that AP has found widespread application as an oxidant in solid rocket propellants. In addition to its technological importance, the properties of the compound have provided the possibility of numerous theoretical studies which have considerably increased our knowledge concerning the thermal decomposition of solid materials. Further, the stability of AP is very sensitive to the presence of various additives, and this permits the investigation of catalytic processes in the solid phase. In the recent years a great progress has been made in understanding the mechanism of the thermal decomposition of AP, so it seems important for further work to summarize the main results and conclusions of the investigations.

In the present publication, the different physical and chemical properties of pure AP are summarized, while the influence of additives on its thermal decomposition will be discussed in a following paper.

Structure and physical properties of AP

AP is a white crystalline substance. Two crystal modifications are known; the reversible crystallographic transition occurs at 240 °C [1]. Values of 2.3 and 2.7 kcal/mole are given in the literature for the heat of transition from orthorhombic to cubic form [2, 3]. In the elementary cell of the low-temperature orthorhombic modification there are four molecules; the dimensions are $a=9.202$, $b=5.816$ and $c=7.449$ Å [4—10]. Four oxygen atoms are disposed tetrahedrally around each chlorine atom, at distances of 1.43 Å. Twelve oxygen atoms are found each ammonium ion, eight at 2.94—3.08 Å; and four at 3.25—3.25 Å [10].

The high-temperature cubic modification has a sodium chloride-like structure. In the elementary cell there are four molecules; $a=7.63 \text{ \AA}$ [11, 12]. A number of studies have been centred on the question of the free rotations of the ammonium and perchlorate ions, which is of particular importance in a description of the decomposition of AP. Recent studies on crystal structure [13], NMR [14, 15], neutron diffraction [10, 16], neutron scattering [17–20], infrared [21] and ESR [22] spectra have clearly shown that both the NH_4^+ and ClO_4^- ions can rotate freely: the NH_4^+ ion in both structures, while the ClO_4^- only in the cubic modification.

The total lattice energy of AP is 143.8 kcal/mole, and the electrostatic energy 149.4 kcal/mole. The value of the Madelung constant is 3.3134 [23, 24].

The densities of the rhombohedral and the cubic modifications are 1.95 and 1.76 g. cm³, respectively. The specific heat of AP in the range 15–240 °C is 0.309 cal. g⁻¹. degree⁻¹, and above 240 °C 0.365 cal. g⁻¹. degree⁻¹ [25].

In the range 50–240 °C the thermal diffusion of polycrystalline AP varies linearly with temperature, and can be characterized by the following formula:

$$K = 3.59 \cdot 10^{-3} - (4.40 \cdot 10^{-6})T \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}.$$

The diffusion decreases with porosity. The thermal conduction of AP does not change linearly with the temperature [26].

Detailed studies have been made on the electric conductivity of AP; this is considerably higher than those of the alkali metal perchlorates and halides. The conduction is predominantly ionic, and is very sensitive to the gaseous surroundings. In the range 25–125 °C the conductivity of a sample was decreased by both argon and oxygen. In vacuum, in oxygen, and in argon, activation energies of 25.3, 26.7 and 32.3 kcal/mole, respectively, were obtained [27].

At 227–327 °C, in nitrogen atmosphere, WISE [28] found a value of 32 kcal/mole.

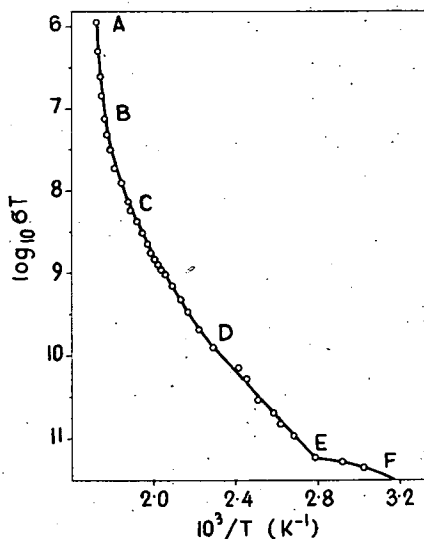


Fig. 1. Electric conductivity of an AP single crystal as a function of $1/T$.

The conductivity of AP decreased proportionally to the increase of the partial pressure of gaseous ammonia. In NH_3 of 0.6 molar ratio, the value of the activation energy was 20 kcal/mole. Wise interpreted the high conductivity of AP by charge transfer, which includes the proton movement. Proton transfer takes place from the ammonium ions at the lattice sites to ammonia molecules at lattice vacancies or in interstitial positions. The neutral ammonia formed may serve as a centre for the transfer of a proton from the neighbouring cation. The transfer of protons is facilitated to a large extent by Schottky and Frenkel defects. The conductivities of AP single crystals and powder mixtures compressed into tablets were practically identical.

Detailed investigations were recently made by MAYCOCK and PAI VERNEKE [29, 30]. Their experimental results can be seen in Fig. 1.

In the plot four stages can be distinguished as a function of the temperature. The break-points are found at 92, 171, 255 and 280 °C. The activation energy of the conductivity is the least in the low-temperature stage between 25 and 95 °C, and this is ascribed to surface conduction. In the stage DE, extrinsic conduction of orthorhombic AP occurs, and in the stage CD intrinsic conduction. The enthalpy of migration of the defects was calculated, and also the enthalpy of formation of a defect-pair; the values obtained were 0.5 and 0.6 eV, respectively. From the low value of the latter it was concluded that the defect structure of AP corresponds to the Frenkel type. With increasing temperature, the activation energy also increases. The break-point at about 255 °C is clearly the result of the phase transition of the AP. It is assumed that intrinsic conduction also occurs in the range BC. In this case a substantially larger value than the previous one, 2.0 eV, was obtained for the enthalpy of formation of a defect-pair; from this it was concluded that a Schottky defect structure is involved. In the range AB a "band-to-band" electron transfer is assumed, and on the basis of the equation

$$\sigma = A \cdot e^{-E/2kT}$$

a value of 5.6 eV was obtained for the activation energy. (It should be mentioned that a value of 6.06 eV was calculated from optical data.)

It was an interesting observation that the electric conductivity of both types of AP first decreases with time, and increases again after a constant stage. The rate of decomposition also varies with time in a similar way. Furthermore, as the rate of thermal decomposition increases after the initial decrease, the conductivity also increases. From the temperature-dependence of the initial conductivity decrease, activation energies of 30 and 20 kcal/mole were obtained for the orthorhombic and cubic modifications, respectively. Since earlier practically identical values were found for the decomposition of AP, it was concluded that the defects play a considerable part in the decomposition of AP, and that the initial decrease of the rate of decomposition is a result of the consumption of the crystal defects.

Characteristics of the decomposition of AP

As mentioned, AP decomposes with a measurable rate over a wide temperature range, between 200 and 530 °C. Of course, the behaviour of the substance changes with increasing temperature. On the basis of the characteristic features of decomposition, the following stages can be distinguished:

1. 200—240 °C; 2. 240—300 °C; 3. 340—430 °C; 4. 440—530 °C.

Between 200 and 300 °C the so-called "low temperature" decomposition, from 300 to 430 °C the "high temperature" decomposition of AP takes place, while above 440 °C, after an induction period depending on the temperature, the AP explodes. Over the entire temperature range sublimation of the AP also occurs.

The most pronounced difference between the low and high-temperature stages is that below 300 °C only about 30% of the AP decomposes, the residual material being pure AP of porous structure with density of about 70% of the original, and increased surface area. The question of the cessation of the reaction will be dealt with later in more detail. Above 340 °C the decomposition of AP is complete, a

solid residue is not formed. The transition between these two stages is not sharp; the range of transition is between 300 and 340 °C. The division of the low-temperature stage into two parts is caused by the crystallographic transition at 240 °C. The kinetic parameters of the decomposition at the transition temperature exhibit a larger change than would follow merely from the change in temperature.

According to BIRCUMSHAW's early observation in the low-temperature region, the formation of nuclei begins on the surface of the crystals or on isolated centres. This is followed by the three-dimensional growth of the nuclei, finally giving continuous interface, which proceeds from the surface to the interior of the crystal. The decomposition comes to an end when this interface reaches the interior of the crystal [80].

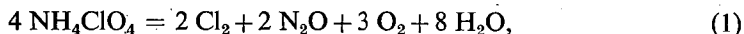
A more detailed study of the characteristics of the formation and growth of the nuclei in a microcinematographic apparatus was carried out by RAEVSKII and MANELIS [81]. It was observed that the nucleation began 20–30 μ beneath the surface of the crystal, the centres of decomposition being composed of spherical nuclei of 1–2 μ m diameter. The centres of decomposition form in an aggregation of nuclei in immediate vicinity. At 230 °C the nuclei move with a velocity of 7–10 μ m/minute.

Viewed from the direction of the rhombic face of the crystal, the decomposition centres are of ellipsoidal form, in form, while from the rectangular face they are hemispherical. The rate of the decomposition increases with increase of the ratio of the areas of rhombic to rectangular faces.

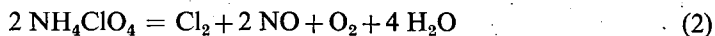
Chemical analysis of the decomposition products

In spite of the numerous investigations, the stoichiometry of the decomposition of AP has not been completely elucidated. Considering the extremely complex nature of the decomposition, the large number of products, and the possibilities of secondary reactions, it is not to be expected that investigations by different research workers should lead to completely similar results. Apart from the analytical difficulties, even small differences in the conditions of the decomposition can lead to changes in distribution of the products.

A detailed chemical analysis of the decomposition products of AP was first carried out by DODÉ [35–37]. He found that the nature and ratio of the decomposition products depend on the temperature. For the reaction taking place below 300 °C, equation



while for the decomposition above 380 °C



was given.

In addition to the above, below 300 °C chlorine dioxide, hydrogen chloride, nitrogen and nitrogen oxides were also detected as minor constituents; similarly, above 380 °C, hydrogen chloride, nitrosyl chloride and nitrogen dioxide were also found.

Beside the above products, BIRCUMSHAW and NEWMAN [38] detected perchloric acid, too. The analytical investigations by ROSSER, INAMI and WISE [99] led to essen-

tially similar results, with the exception that they did not find ClO_2 , whereas HNO_3 and NO_2Cl were detected. It was observed, however, that the Cl_2/HCl ratio decreases with the increase of temperature [39—41]. Similarly, the amounts of ClO_2 and HClO_4 decrease at higher temperatures (above 250—300 °C).

The results of other analytical works agree qualitatively with the above, although there are considerable differences in the quantities and ratios of the products [42—45].

As regards the analysis of reaction products by chemical methods, it must be borne in mind that the vast majority of these refer to the final state of the decomposition, and actually disclose very little about the changes in the products and their ratios in the course of decomposition.

Application of mass-spectrometry and absorption spectroscopy

A deeper insight into the processes of the decomposition has been afforded by mass-spectrometric studies. From the point of view of the clarification of the mechanism of decomposition, studies aiming at the establishment of the primary process of the decomposition can be considered as particularly valuable. Difficulties arose from the fact that sublimation occurs parallel with the decomposition and the products of sublimation may also decompose. HEATH and MAJER [46] heated the AP in a furnace adjacent to the ion-source. The lowest temperature range at which decomposition was detected, was 111—120 °C. Formation of HClO_4 , NH_3 , HCl , Cl_2 , O_2 and oxides of nitrogen was observed.

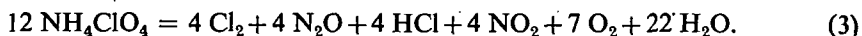
There was no indication of NH_4ClO_4 molecular complex. They considered their results as a proof of the decomposition of AP taking place by proton-transfer. However, in the experimental method used, the products formed during the heating of the sample reach the ionizing radiation after a rather long time (1—100 msec), and this excludes the identification of the initial products.

Using a similar method, GOSHGARIAN and WALTON [47] established the formation of O_2 , H_2O , Cl_2 , N_2O , NO and NO_2 , but they did not find perchloric acid. Their measurements were made at 140—250 °C with AP pre-treated at 200 °C for two days.

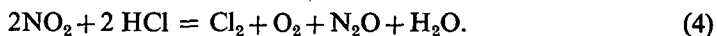
MAYCOCK *et al.* [48, 49] carried out measurements in a system of constant volume, connected to a time-of-flight mass-spectrometer. The disturbing effects of sublimation were eliminated in their measurements, but the possibility of the secondary reactions could not be entirely excluded. The main products of decomposition at 230 °C were: O_2 , Cl_2 , N_2O , in the ratio of 3:2:2 and H_2O ; HCl and N_2 were also found. These results supported the reaction (1) above. The N_2 and HCl found was ascribed to the secondary gas-phase reactions. Experiments carried out in a Knudsen cell indicate that up to 160 °C no detectable species were produced due to the decomposition. The decomposition products identified by HEATH and MAJER at lower temperatures are very likely products of decomposition of the sublimed due to the electron bombardement.

Using a quadrupole mass-spectrometer, HERLEY and LEVY [50] analyzed the products of decomposition at 227 and 235 °C up to about 80% conversion. Their results differed from the results of MAYCOCK only in so far as they could not detect Cl_2^+ .

On the basis of the products found in vacuum with a Bendix time-of-flight mass-spectrometer, PELLET and SAUNDERS [51] proposed the following reaction:



Comparison of this equation with that put forward by DODÉ leads to the equation



This experimental method provided the possibility of establishing the primary decomposition products, since, owing to the low pressure, the probability of secondary reactions is very slight. On the other hand, sublimation cannot be excluded.

It was found that the formation of HClO_4 increases with increasing temperature, but is independent of the extent of decomposition. The ratios $\text{N}_2\text{O}/\text{Cl}_2$, HCl/Cl_2 and NO_2/Cl_2 were close to unity.

In more detailed studies, which were extended to higher temperatures, the decomposition products of AP irradiated by a ruby laser were examined in vacuum. This method ensured the rapid heating-up of the sample [52]. Formation of ammonia and perchloric acid was detected immediately, at the instant of irradiation. However, the perchloric acid rapidly decomposed to ClO_2 and HCl . It is surprising that only a rather slight decomposition of the ClO_2 was observed, and under the given experimental conditions it proved to be substantially more stable than perchloric acid. It was shown that

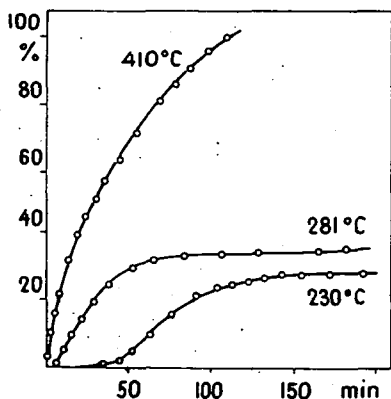


Fig. 2. Percentage decomposition of AP at different temperatures.

with the decrease of the temperature from 240 °C, the ratios of H_2O , O_2 , Cl_2 , N_2O and NO_2 to HCl all decrease.

BOLDYREV *et al.* [53—56] placed the AP crystals in a thin layer on a Ti ribbon which was heated up rapidly to the desired temperature in a mass-spectrometer. The spectrum of the products of decomposition of AP in the range 250—500 °C was practically identical with the sum of the lines appearing in the mass-spectra of ammonia and perchloric acid.

At 400 °C, 10^{-3} sec after the beginning of the reaction, the relative intensities of the lines due to the products were as follows:

m/e	ion	intensity %
16	NH_2^+	53
17	OH^+ , NH_3^+	93
35	Cl^+	13
51	ClO^+	13
67	ClO_2^+	63
83	ClO_3^+	100
100	HClO_4^+	54

A mass-spectrometric study of the secondary reactions following the dissociation of AP was made at 400 °C [56]. The major products of the reaction were Cl_2 , O_2 , N_2O and H_2O . N_2 , NO and HCl were also detected in small quantities. The $\text{Cl}_2/\text{HClO}_4$ ratio underwent a characteristic change during the decomposition. If the ratio was initially less than 1, it increased during the decomposition and finally became greater than 1.

MAYER and SMITH [57] investigated the products of the gas-phase decomposition of AP. In their experiments, AP previously treated at 300 °C was evaporated at 320 °C and the AP in gas state was led in a stream of N_2 into a reaction zone heated up to various temperatures. The reaction space was connected to a mass-spectrometer by means of a "pinhole".

Among the products of the condensed-phase decomposition at low temperature, NH_3 could already be detected at 270 °C, but it was found in well-measurable amounts only at about 300 °C. Perchloric acid could not be detected, although the sublimation of AP was observed. The products of gas-phase reaction were H_2O , O_2 , HCl , H_2 , N_2O , NO_3 , Cl_2 , ClO_2 , HClO and NH_2Cl .

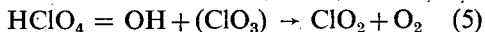
The last two products had not been observed previously.

The products of the gas-phase reaction were established by subtracting the amounts measured at 300 °C from those found at 468 °C.

The gas products were practically identical with those found at low temperature. A significant difference was that the amount of NH_3 was smaller. The composition of the products indicates that in the gas-phase reaction the NH_3 is oxidized to N_2O , NO_2 and N_2 .

Valuable results in understanding the decomposition of AP were obtained by the joint use of flash photolysis and kinetic spectroscopy [58]. A great advantage of the method is that the system can be analyzed already 2 μsec after the irradiation. Fig. 3 shows the relative concentrations of the radicals produced by the flash as a function of time.

The two main products found 20 μsec after the flash are ClO_2 and OH . With time the line due to ClO_2 becomes weaker and after 100 μsec it is hardly detectable. It is an interesting result that the intensity of the NH radical formed in the oxidation of the NH_3 scarcely depends on the concentrations of other radicals or on time. The concentration of NO increases with time, which points to its end-product character. The results obtained prove the dissociative decomposition of the AP and the following reaction of the perchloric acid:



The changes in concentrations of the radicals are explained by the decomposition or oxidation of ClO_2 and NH_3 ; this was confirmed in a separate experiment with ClO_2 .

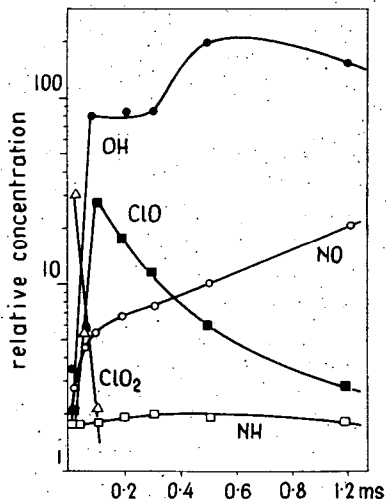


Fig. 3. Relative concentration of radicals formed in the decomposition of AP as a function of time.

Further details concerning the chemistry of decomposition of AP were revealed by studies with a CO_2 laser [59]. The sample was pyrolyzed by a rapid heating of $222 \text{ cal} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$. The analysis of the decomposition products was carried out after consecutive heat-impulses, in the region of quasi-constant-rate decomposition and on cooling of the sample. The high vacuum of 10^{-6} torr permitted the direct analysis of the products of pyrolysis and the establishment of their formation rates. By plotting the intensities of the ion-current of 27 eV as a function of time, 3 stages can be distinguished.

Period I is characterized by the heating and the increase of the formation of the products; in period II the quasi-constant-rate condensed-phase decomposition takes place; and period III, after switching off the laser irradiation, the deceleratory stage of decomposition follows.

In period I, NH_3 and HClO_4 are always the initial products. Even after 5 msec they have been formed in significant amounts. At a heating rate of $70 \text{ cal} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ the maximum rate of formation of HClO_4 is attained within 25 msec. The $\text{NH}_3/\text{HClO}_4$ ratios decreased with time from the initial relatively high value, and this was explained by the initially easier desorption of the NH_3 , and by its relatively larger participation in the condensed-phase reaction in the later part of the period. A delay of about 2–5 msec was found between the rates of formation of NH_3 and of HClO_4 , which is not surprising if it is assumed that the adsorption of the two substances on the surface is of different strength.

On the decrease of the $\text{NH}_3/\text{HClO}_4$ ratios found after a well-measurable induction period — the products of the solid-phase decomposition: H_2O , O_2 , Cl_2 , HCl , N_2O and N_2 appeared. After 100–200 msec their rates of formation had already become constant. From the middle of period I to the end of period II, only a small effect on the ratio of the products is exerted by the reaction time and the heating rate with the CO_2 laser. In addition to the above main products, it was also possible to confirm the presence of the ClO_3 radical during period II.

While ClO_2 was one of the main decomposition products in the pyrolysis of AP containing oxides, in the present case it did not form in significant amounts neither in the first nor in the second period.

In the third period (when the laser irradiation had ceased), the rate of formation of NH_3 and HClO_4 decreases, but simultaneously the rate of formation of the decomposition products (Cl_2 and N_2O) temporarily increases, indicating that with the decrease of the desorption of the NH_3 and HClO_4 the condensed-phase decomposition comes into prominence. With further decrease of the temperature the rate of this process decreases, too.

The results confirm the importance of the proton-transfer process, and point to the fact that, in the second period, the NH_3 and HClO_4 adsorbed on the solid AP can partly react with each other, and can also partly be desorbed. There is a dynamic equilibrium between the two processes. The fact that, in spite of the high vacuum and the elevated temperature, the condensed-phase decomposition is considerable shows that at high pressure, in the ignition of AP-containing propellants, this reaction plays a substantially greater part than was presumed earlier.

A mass-spectrophotometer was used to study the products forming on the pyrolysis of AP and of organic polymers, but these studies provided very few data concerning the course of the decomposition of pure AP [60, 61].

Differential thermal analysis (DTA) studies

Because of its simplicity and rapidity, the DTA method is frequently applied for determining the thermal stability of AP, and especially the role of additives [62—78].

On the DTA curve of AP an endothermic peak at about 240 °C can be found, while above 300 °C two exothermic peaks attributed to its decomposition can be seen. The endothermic change is the result of the transition from the orthorhombic to the cubic modification of AP. The first exothermic peak appears directly after the phase change at 280—300 °C, and the second at about 440 °C. Accordingly, the low and high temperature decompositions are revealed on the DTA curve of the substance. In the works of various authors only slight differences are to be found regarding the temperature of the crystal transition. Much greater differences are, however, found in the occurrence of the two exothermic peaks characterizing the decomposition of AP. These are partly due to the factors generally affecting the DTA curves: particle size, heating rate, amount of sample, etc. Because of the high sensitivity of the stability of AP to the presence of foreign substances, it is, however, the grade of purity of the material which plays the greatest role in the deviations.

The temperatures at which the peaks appear vary also sensitively with the gas atmosphere. In the experiments of STONE [62], in vacuum, the decomposition of the substance is accompanied by only one exothermic heat change at 300 °C. In nitrogen, exothermic heat changes appear at 280 and 400 °C, while ammonia completely suppresses the decomposition occurring at the lower temperature, and an exothermic heat change appears only at 400 °C. The first exothermic heat change can be made to disappear, or to decrease in extent, by repeated heat-treatment (heating, interruption, cooling, repeated heating).

In Fig. 4 a characteristic DTA curve of AP taken in air is presented.

A number of experiments have been made with DTA measurements to determine the activation energies of the decomposition. The value of the activation energy (32.0 kcal/mole) determined by DANIELS [63] shows the best agreement with the values obtained under isothermal conditions. In other cases the differences are very great.

Taking into account that the AP dissociates into ammonia and perchloric acid at higher temperatures, which is an endothermic process, it would have to be expected that (in so far as the reaction between the products of the dissociation is slow or can be eliminated in some way) an endothermic heat change characteristic of the dissociation process would also appear on the DTA curve for AP. In earlier studies, only STONE [62] found an endothermic heat change above the transition point at 400 °C, when the DTA curve of the AP was taken in vacuum. ALEXANDROV and GLADKIKH [64] developed a more sensitive method for detecting heat changes in AP. Mixtures of AP and an inert diluting material were placed between titanium ribbons and heated electrically to the desired temperature in 1×10^{-2} sec in vacuum. The heat change produced in the material was followed by measuring the tempera-

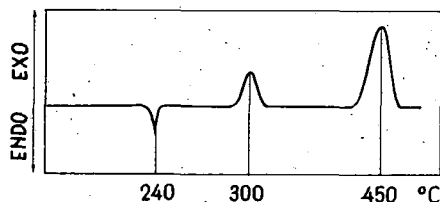


Fig. 4. Differential thermal analysis (DTA) curve of AP.

tures of the lamellae. They observed an endothermic heat change already at 300 °C which was claimed to belong to the endothermic dissociation of AP. It is, however questionable whether the endothermic heat change connected with the phase transition had not distorted the experimental result.

Kinetic investigations

The kinetics of the decomposition of AP have been studied most generally by the measurement of the pressure of permanent gases as a function of time. A requirement of the experimental method is that the O_2/N_2 ratio should be identical during the progress of the decomposition and, in addition, that the ratio of the permanent gases to the other gases should not change either. According to the analytical results of BIRCUMSHAW and NEWMAN [38], in the range 240–320 °C these conditions are approximately fulfilled. At higher temperatures, in order to avoid sublimation, the use of inert gases is necessary. The decomposition has been also followed by measuring the total pressure or the volume of the gases formed or the loss in weight of the substance.

An important observation concerning the applicability of these methods was that, under identical conditions and using the same materials, the measurement of the weight loss and the permanent and total gas pressures resulted in practically identical α vs. t curves up to $\alpha=0.7$ [79].

Recently the decomposition of AP has been followed by numerous other methods. Measurements of kinetic nature have been carried out under isothermic and adiabatic conditions.

Considering that the decompositions of AP are fundamentally different in the low (200–300 °C) and high (330–440 °C) temperature regions, it appears reasonable to discuss the kinetic studies accordingly.

The low-temperature reaction

Between 200 and 300 °C the decomposition of AP is of an autocatalytic nature (Fig. 1). According to an early microscopic investigation, in the time-lag and acceleration stages of the decomposition, the formation and growth of the nuclei take place, while in the decay period the reactions zones coalesce [80].

Numerous kinetic equations have been used for the mathematical approximation of the decomposition curves obtained under isothermic conditions. The use of any kinetic equation is empirical until direct observation of decomposition centres confirms the model based on it.

For the kinetic analysis of the acceleration period the exponential law

$$p = (kt)^6 \quad (7)$$

was applied, while the equation

$$-\log(p_f - p) = kt + C \quad (8)$$

was used for analyzing the deceleratory period, where p_f = the final pressure measured at the cessation of the decomposition, while p is the pressure measured at time t .

The decay period was also evaluated with the "contracting cube" formula

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt \quad (9)$$

where α = the degree of decomposition at time t .

Satisfactory results were obtained for the acceleration and decay stages of the decomposition by using the Prout—Tompkins relations

$$\log \frac{p}{p_f - p} = kt + C \quad (10)$$

The best fit was obtained in most cases with the Avrami—Erofeyev relation

$$[-\log (1 - \alpha)]^{1/n} = kt + C \quad (11)$$

with $n=3$ or 2 .

Recent optical and electron microscopic study of the formation and the three-dimensional growth of nuclei seemed to justify the use of the Avrami—Erofeyev equation (11). The preferred direction of growth with branching along (150) planes comprises some features of the Prout—Tompkins model. However, some inadequacy in their application was also disclosed in both cases.

From the numerous kinetic investigations, we first mention those which also included the study of some factors, or were related to the formation of some special products, or kinetic measurements based on the direct observation of decomposition centres.

Fairly large deviations are found in the kinetic data, especially in the values of the activation energy. This may be due to different kinetic interpretations of the decomposition curves and partly to the fact that the activation energy values measured by the individual authors refer to different stages of decomposition. However, the decomposition of AP and its activation energy can be affected by the prehistory and pretreatment of the AP, by the dimensions of the crystal, by the size of the sample, etc. The important role of the above factors was shown by the work of GALWEY and JACOBS [84], who studied the decompositions of single crystals, powder and tablets under identical conditions, and found increasing activation energy values in the above order.

OSADO and SAKAMOTO [40] found that the increase in grain dimensions from 25μ to 56μ resulted in a slight decrease of the activation energy for the decomposition of the cubic modification, from 23.3 to 21.5 kcal/mole [40]. Further increase of the grain size (to 80μ) had no effect.

Experiments carried out with the adiabatic method showed that the increase of the grain size from 43μ to 88 — 123μ causes an increase of 3.6 kcal/mole in the value of the activation energy [85]. The rate constants in this case were determined by the equations

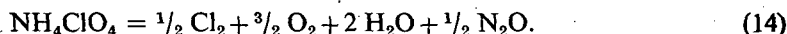
$$\frac{dT}{dt} = k_a(T - T_i)[1 - (T - T_i)/\Delta T^x] \quad (12)$$

$$\frac{dT}{dt} = nk_n(\Delta T^x)^{1/n}(T - T_i)^{(m-1)m}[1 - (T - T_i)/\Delta T^x] \quad (13)$$

where T_i is the initial temperature, and ΔT^x is the increase in temperature during

the complete reaction ($\alpha=1$). Equations (12) and (13) can be considered as modified forms of the Avrami—Erofeyev and Prout—Tompkins equations.

The value of ΔT^* was calculated with satisfactory accuracy by assuming the following equation for the decomposition



It should be noted that the activation energy values are significantly smaller than in the case of measurements under isothermal conditions. A possible reason of this is that the disturbing effect of self-heating may be eliminated under adiabatic condition.

RUBTSOV and MANELIS [81] found that the rate of growth of the decomposition centres is ten times greater in the longitudinal direction than in the transverse direction. The activation energies of the growth are 31 ± 1 and 33 ± 1 kcal/mole, respectively, in these two directions. The activation energy of the growth of the nuclei of the cubic modification is 17 kcal/mole. The formation of the decomposition centres is controlled by the growth of the single nuclei. These are spherical in shape and extend over the entire crystal.

The microscopic measurements of KRAEUTLE [83] made it very probable that the activation energies of the decomposition of AP can even be affected by the shape of the AP crystals.

The kinetics of the decomposition of rhombic AP was studied by measuring the progress of the interfacial reaction with an optical microscope. The temperature range was 221–231 °C. The formation and growth of the nuclei and the interface decomposition could readily be distinguished. From the scanning electron-microscopic study of an AP single crystal, maintained at 226 °C for two hours, it turned out that the decomposition centres observed in the optical microscope on the *m*-face are holes with shapes corresponding to the *m*-face, while the decomposition centres on the *c*-faces are rhombohedral holes. Both types of holes, and particularly the transition area between the decomposition sites and the unchanged AP, are partially covered with a lid of AP. Around some holes, broken fragments of AP can be observed, indicating that some of the lids popped off during the decomposition. This is probably the reason of the sudden appearance of dark points (decomposition centres) corresponding to the holes under the microscope; this also means that, before the observation of the decomposition centres, a subsurface reaction is taking place. The disk-like centres on the *m*-face and the streak-like ones on the *c*-face grow with the progress of the decomposition, overlap, and finally form a continuous layer of porous AP. After this, the reaction takes place at the interface between the material of porous structure and the undecomposed AP.

The increase in thickness of the porous layer at constant temperature, in vacuum, at atmospheric pressure, and in nitrogen of 35 atmospheres was linear with time in each case. The values of the rate constant were practically independent of the nature and the concentration of decomposition products at the interface and of the pressure of nitrogen. From this latter, KRAEUTLE concluded that the rate-determining step occurs in the condensed phase. The value of the activation energy varied in the range 19.8 to 21.1 kcal/mole.

Since activation energy values of 31–33 kcal/mole were obtained for the growth of the nuclei, and of 20 kcal/mole for the interface decomposition, it was

concluded that the kinetic constants are functions of the particle size and of the number of nuclei developing on the surface of the sample.

The mass-spectrophotometric method was applied fairly recently for the kinetic study of the decomposition of AP. PELLET and SAUNDERS [51] used the $\text{Cl}_2/\text{HClO}_4$ and the Cl_2/Ar ratios for normalization of the decomposition products. The chlorine formation curve taken at 211 °C (Fig. 5) shows clearly the acceleration and deceleratory periods of the decomposition.

The rate constants for the deceleratory period, calculated with the Prout—Tompkins equation, as a function of $1/T$ show a break above 211 °C. Activation energies of 10.4 and 55 kcal/mole were obtained for the low-temperature stage, 157—211 °C, and for the stage 211—232 °C, respectively. These results indicate that, in addition to the temperature ranges mentioned above, there exists an earlier temperature range in which the decomposition of AP differs in characteristics from the others.

The low activation energy values were explained by the authors by the circumstance that in the high vacuum the decomposition of the substance between the strained grains requires a lower activation energy than at higher pressures, because of the easier desorption and diffusion of the decomposition products. The change observed in the activation energy values was explained by a competition between the sublimation and the decomposition, which alters the kinetics of the decomposition process at the temperature corresponding to the breakpoint.

Using a very similar method, GOSHGARIAN and WALTON [47] determined the activation energies for the formation of each individual gas product on the basis of the temperature dependence of the ionic intensities in the range 140—250 °C. They obtained three activation energy values: 22.2, 29.5 and 44.4 kcal/mole.

BOLDYREV *et al.* [56] followed the decomposition of AP by determining of the amount of ClO_2 with an ESR method. The change of the ClO_2/AP ratio as a function of time is shown in Fig. 6. The amount of ClO_2 was merely 1—2% of the perchloric acid formed on dissociation of AP.

The shapes of the curves are completely similar to those of the pressure *vs.* *t* curves for the decomposition of AP. An activation energy of 27 kcal/mole was calculated from the temperature dependence of the rate constants. The authors also investigated the effects on the formation of ClO_2 of copper compounds and of sulfate ions incorporated into the AP. The copper compounds promoted the ClO_2 formation to a large extent, whereas the incorporated sulfate ions exerted a retarding effect.

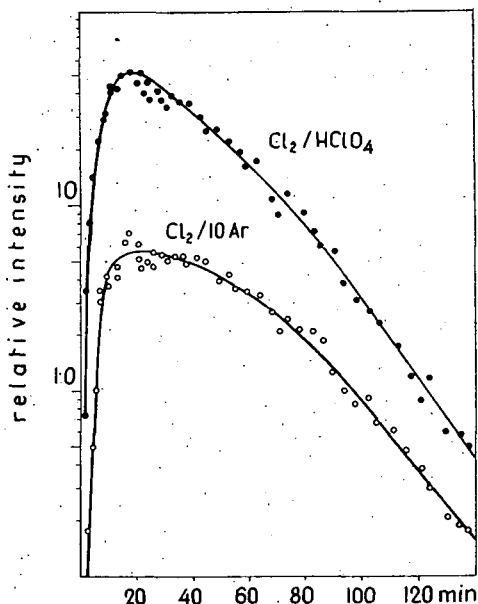


Fig. 5. Relative ion intensity of the Cl_2 formed in the decomposition of AP. Temperature 211 °C (Mass-spectrometric analysis).

Disregarding the abnormal values of the activation energy, it can be stated that (between 200 and 240 °C) the activation energies of the decomposition of the orthorhombic modification and those of the cubic modification lie in the ranges 27–32 and 21–26 kcal/mole, respectively.

The results of the kinetic investigations clearly show that the decomposition of AP changes at about the temperature of the crystallographic transition. BIRCUMSHAW

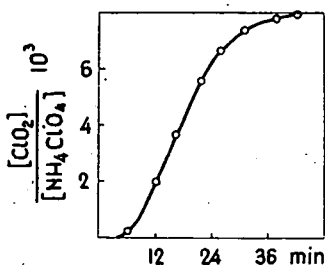


Fig. 6. Amount of ClO_2 formed in the decomposition of AP. Temperature 290 °C (ESR measurements)

and NEWMAN [38] found that the rate of decomposition decreases above 240 °C and attains a minimum at 250 °C. The phenomenon was explained by the decrease of the lattice dimensions, which reduces the number of interstitial ammonium ions. As a possible explanation a slow phase-change may also be taken into consideration, as well as the fact that the cubic modification is the most stable at 240 °C.

MARKOVITZ and BORYTA [2], however, observed an increase in crystal volume at the transitional point, which contradicts the above interpretation. On the basis of most recent crystal diffraction studies, the decrease of the decomposition rate at about 240 °C is explained by supposing that, in addition to the reversible, first-order modification change, a second-order

irreversible transition also occurs somewhat below 240 °C, and in contrast with the first-order process, this is not instantaneous [86].

According to MANELIS and RUBTSOV [87], the phase transition affects the rate of development of the reaction centres, and leaves the number of electron traps responsible for the decomposition unchanged. Accordingly, the lower reactivity is brought about by the increase in crystal volume by decreasing the rate of formation of the reaction centres.

Kinetic investigation of the high-temperature decomposition

Concerning the high-temperature decomposition of AP fewer kinetic investigations have been carried out than in the previous case. The first kinetic work was reported by BIRCUMSHAW and NEWMAN [80]. The measurements were made at 380–450 °C, the pressure being determined in the presence of 40 torr nitrogen, to reduce the extent of sublimation. The decomposition was of a deceleratory character throughout. Rate constants were evaluated with the equation

$$p = kt^n. \quad (15)$$

The value of n increased with the increase of temperature. The activation energy was not calculated.

More detailed kinetic measurements were made between 400 and 440 °C with the thermogravimetric method [93]. The rate constants were obtained from

$$m^{2/3} = -kt + \text{constant}, \quad (16)$$

where m is the weight of undecomposed AP at time t . The value of the rate constant

increased proportionally to the increase of the nitrogen pressure ($\sim p_{N_2}^{0.6}$). The activation energy was found to be 73.4 kcal/mole. Reproducible results were not obtained in the range 300 to 380 °C.

In extensive kinetic investigations, GALWEY and JACOBS [94] evaluated the α vs. t curves with the contracting cube formula

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt. \quad (17)$$

From the temperature dependence of the rate constants, a value of 38.8 kcal/mole was obtained for the activation energy of the reaction, and this value was reproduced later by other authors [95]. A nearly similar activation energy was also obtained on the basis of measurements of the amount of gases formed at atmospheric pressure [89].

A significantly smaller activation energy (30.6 kcal/mole), however, was reported in the recent work of JACOBS [96] for the temperature range 287 to 375 °C.

The measurements of OSADA and SAKAMOTO [40] indicated that the activation energy of the high-temperature decomposition varied to a larger extent (between 31 and 46 kcal/mole) with the grain size than in the low-temperature stage.

The thermal decomposition of AP, partially decomposed at low temperature, was studied at high temperature by SHIDLOWSKI *et al.* [91]. The residue of the low temperature decomposition decomposed with a considerably higher activation energy than the original substance. The higher activation energy of the partially decomposed AP can be explained by the loss of reaction sites particularly favourable for the decomposition and by the lower reactivity of the residual substance. Unfortunately the kinetic data of this work must be accepted with reserve, since the reaction of deceleratory nature was evaluated with the Avrami—Erofeyev equation derived for autocatalytic decompositions.

The decomposition of AP was investigated by WAESCHE and VENOGRAĐ [97] with a differential scanning calorimeter. In the kinetic analysis of their measurements they assumed first-order kinetics. They used the following formula for their calculations:

$$\frac{D_T}{(1 - \infty_T)W_0} = k_T q \quad (18)$$

where D_T is the rate of heat evolution at temperature T ; $W_T = (1 - \infty_T)$; W_0 is the weight of the sample at temperature T , and q is the total reaction heat. Activation energies of 61.1 and 30 kcal/mole were calculated for the temperature ranges 400–450 °C and 300–340 °C, respectively. The increase of the pressure between 1 and 30 atm shifted the second exothermic peak of the decomposition towards lower temperatures. The grain size and the origin of the sample did not exert substantial effects on the position of the second exothermic peak.

Effects of the decomposition products on the decomposition of AP

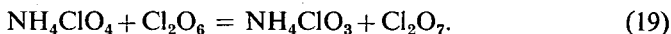
For establishing the mechanism of decomposition of AP, the knowledge of the effects of the decomposition products is of fundamental importance. It was BIRCUMSHAW and NEWMAN [38] who first observed that the induction period of the reaction at 230 °C is significantly increased by ammonia, which in addition reduces the rate and extent of the reaction. Later, more detailed studies showed that ammonia

exerts an inhibiting effect on both the low and the high-temperature decompositions [78, 98, 99].

Only very few experiments have been carried out on the effect of perchloric acid, in spite of the assumption that it plays a great role in the course of the decomposition. Preliminary addition of perchloric acid to AP (HClO_4 : AP = 1 : 50 w/w) decreased the induction period of the decomposition at 230 °C [38]. The DTA experiments of OSADO and SAKAMOTO [40] showed that in the presence of a few drops of perchloric acid the substance completely decomposed at 250 °C. It was observed that the rate of the low-temperature decomposition increased by a factor of three when one drop of 60% HClO_4 was added to a 50 mg AP tablet [79].

An important effect is also exerted on the decomposition of AP by water. Microscopic studies indicate that in the presence of water the growth rate of the nuclei is also anisotropic. In low concentrations, water decreases the rate of growth of the nuclei, while with increasing water concentration the rate increases to a maximum and decreases again.

The experiments of SVETLOV and KOROBAN [100] indicate the inhibiting effects of the decomposition products, and primarily of water. They showed that the extent of the decomposition depends on the ratio of the size of the AP sample and the volume of the reaction vessel. At a given temperature the decomposition of AP proceeds until a definite pressure is attained. An important role was attributed to the reaction between AP and the Cl_2O_6 formed by the decomposition of perchloric acid

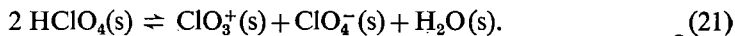


On this basis, the action of water was ascribed to the reaction



In the experiments of WISE [99], 500 torr water at 275 °C decreased the maximum rate of the decomposition to $1/3$, and its extent to $1/2$. The interesting observation was made that, in contrast with the uncatalysed decomposition, ammonia did not inhibit the catalytic reaction.

The inhibiting effect of water was explained by the reversal of the reaction



Few experiments have been reported on the effects of other decomposition products of AP. SCHMIDT [98] observed that at 280 °C hydrogen chloride and chlorine accelerate the decomposition up to 30% conversion. In the presence of chlorine the decomposition proceeds up to 100%. The induction period is not affected by these gases.

The effects of various inert or reactive gases on the ratio of the products formed in the gas-phase decomposition of AP were studied by MAYER and SMITH [57] with mass-spectrometric analysis. In the presence of inert gas the maximum yield of ClO_2 was increased and occurred at higher temperatures. The formation of the gaseous products (HCl , O_2 , NO_2 , ClO_2 , Cl_2 and HClO) was affected to a large extent by preliminary addition of NO to the gaseous AP. The effect depended sensitively on the partial pressure of NO. In the presence of NH_3 , the amounts of all products except NH_2Cl decreased.

Sublimation of AP

Sublimation of AP occurs parallel with decomposition. Nitrate, nitrite and hydrogen ions were found in the sublimate. Sublimation increases with increasing temperature and decreasing pressure. Inert gases at higher pressure suppress the sublimation, and promote the decomposition of AP. Similarly, the sublimation comes into prominence with the progress of the low-temperature decomposition, after 20–30% reaction.

In the first study in vacuum at 260–320 °C [93], the sublimation rate constant was calculated with the equation

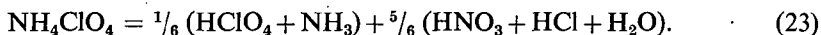
$$\frac{dm}{dt} = k. \quad (22)$$

An activation energy of 21.5 kcal/mole was given for the process. The sublimation was described by the occurrence of the proton-transfer process, by the diffusion of the ammonia and perchloric acid formed, and by their condensation on the cold surface. The influence of pressure was explained by its inhibiting effect on the diffusion process.

Since the activation energy values obtained for the high-temperature decomposition of AP were considerably higher than the activation energy of sublimation, GALWEY and JACOBS [94] concluded that decomposition and sublimation are competitive processes which proceed by different mechanisms. They assumed that sublimation includes the evaporation of an ion-pair. The ion-pair was attributed to the proton-donating property of perchloric acid and the stabilizing effect of the hydrogen bond. The dissociation of the AP was considered unlikely because of the strongly acidic character of perchloric acid.

Numerous experiments have been performed to prove or disprove the above sublimation mechanism and the existence of the ion-pair. According to a linear pyrolysis study, the extent of dissociation in the sublimation equilibrium is limited. A value of 25 kcal/mole was obtained for the heat of sublimation [101].

However, CASSEL and LIEBMAN [102] found that one sixth of the sublimation is simple dissociation to ammonia and perchloric acid, while in the remaining five sixths nitric acid, hydrogen chloride and water are formed. The overall process is symbolized by the following equation:



A decisive evidence for the dissociative sublimation

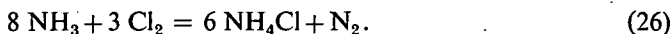


was provided by the measurement of the dissociation pressure of AP, and also by the inhibitive effect of ammonia [34]. AP pretreated at low temperature was used, and the dissociation pressure was calculated by determining the NH_4^+ and ClO_4^- ions in the sublimate at 237–347 °C. For the dissociation pressure the relation

$$\log P(\text{mm}) = \frac{6283.7}{T} + 10.56 \quad (25)$$

was obtained. A value of 58 ± 2 kcal/mole was calculated for the heat of dissociation.

It was established that, parallel with the evaporation, also decomposition of AP occurs, but this process does not affect the dissociation of AP. In the sublimate 2—3 mole% Cl^- ion was also found. The presence of ammonia in the helium carrier gas completely suppressed the dissociation of AP. The sublimate contained also ammonium chloride which was ascribed to the interaction of ammonia and chlorine formed in the decomposition



Direct evidence against the sublimation *via* evaporation of the ion-pair, and for the dissociative sublimation, was provided by matrix isolation method combined with infrared analysis [103, 104] and mass-spectrographic [46, 48, 52—54, 57] investigations. In the elucidation of the problem, the first method provides the advantage that the substances formed on evaporation are immediately frozen out in the inert gas, and so their further reaction is eliminated. This procedure is also suitable for the detection of weakly bonded complexes, which dissociate as a result of electronic impact in the mass-spectrophotometer. Studies with both methods support the dissociative sublimation; an AP ion-pair was not detected.

The kinetics of the sublimation was recently studied in detail by JACOBS *et al.* [79, 96] at 304—375 °C at atmospheric pressure and in vacuum. They used AP samples which had been decomposed to about 30%. The most suitable equation for the calculation of the rate constant at atmospheric pressure was found to be

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt. \quad (27)$$

The rate constant proved to be independent of the origin of the AP and its grade of purity, but it decreased with increasing the amount of the sample. The value of the activation energy was 28.04 and 30.6 kcal/mole, respectively.

The rate of sublimation in vacuum was described by the equation

$$1 - (1 - \alpha)^{1/2} = kt \quad (28)$$

up to $\alpha = 0.9$. The activation energy was found to be 30.0 kcal/mole, which is exactly the half of the experimentally and theoretically determined value of the enthalpy of sublimation.

It must be mentioned, however, that a number of investigations have resulted in values differing from $1/2\Delta H$ (~ 30 kcal/mole) for the activation energy of sublimation. Thus, PELLETT and SAUNDERS [51] obtained an activation energy of 21 kcal/mole for the formation of perchloric acid, which agreed with the value measured by BIRCUMSHAW.

Activation energy values of about 20 kcal/mole were found for the high-temperature sublimation of AP (above 470 °C) with the linear pyrolysis method [105—114], while at 415—475 °C the value was 60 kcal/mole [108]. One of the reasons for an activation energy less than $1/2\Delta H$ may be that in these studies the diffusion does not play an essential role. The particularly high activation energy value obtained at lower temperatures remains an open question, and it cannot be excluded that this is partly due to shortcomings of the linear pyrolysis method, which has been the subject of criticism from time to time.

The rate of sublimation is extremely sensitive to the gas pressure in the reaction vessel [96]. When the total pressure at 270 °C was increased with nitrogen from the

equilibrium pressure of AP to 1 atmosphere, the sublimation rate became about 200 times lower. Setting out from the theoretical considerations of FUCHS [115], and taking into account the surface diffusion and the diffusion through the gas phase, an equation was derived which described the measured data satisfactorily in the pressure and temperature ranges studied. Values of 60.8 and 59.2 kcal/mole were obtained for the enthalpy of sublimation at atmospheric pressure and in vacuum, respectively. These values are in good agreement with the values determined or calculated in various ways on the basis of the assumption of dissociative sublimation. It was concluded from the results that the rate-determining step in the sublimation of AP is the diffusion of ammonia and perchloric acid in the gas phase.

Relying on the experimental results of RUSSEL-JONES and JACOBS, GUIRAO and WILLIAMS [116] investigated possible models for the sublimation of AP from a theoretical viewpoint. They showed that the pressure dependence of the sublimation rate can be affected by the low-temperature decomposition.

BOLDYREV *et al.* [56] determined the rate of dissociation of AP to NH_3 and HClO_4 in a mass spectrometer. In the range 260–340 °C the reaction rate was described by the following equation

$$\frac{dr}{dt_{r \rightarrow 0}} = 10^{9.09} \exp(-2.4 \cdot 10^3/RT) \text{ sec}^{-1}. \quad (29)$$

A value of $8 \cdot 10^{-2}$ was obtained for the sublimation coefficient. This is in good agreement with the value estimated by JACOBS and RUSSEL-JONES, and supports the dissociative sublimation of AP.

The rate-determining step and the mechanism of the decomposition of AP

In the elucidation of the mechanism of the decomposition of AP, the work of BIRCUMSHAW and NEWMAN [38, 80, 93] can be regarded as fundamental. Although the first conceptions as to the decomposition of AP were modified by later studies, and particularly by the results of JACOBS *et al.*, in several respects, it is without doubt that the papers referred to and the ideas described decisively determined the work of other authors. According to BIRCUMSHAW and NEWMAN [80], three different processes can play a decisive role in the decomposition of AP:

(i) An electron-transfer process. This is the transfer of an electron from the perchlorate anion to the ammonium cation.

(ii) A proton-transfer reaction. This is accompanied by the formation of perchloric acid and ammonia.

(iii) The thermal break-down of the perchlorate anion.

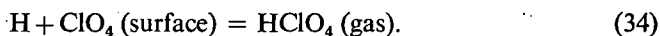
On the basis of the experimental results described above, BIRCUMSHAW and NEWMAN assumed that at 200–300 °C AP decomposes by electron-transfer mechanism.

The electron-transfer process takes place between the perchlorate anion and the ammonium ion in the interstitial sites



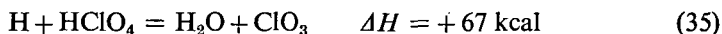
As a result of the stabilizing effect of the crystal field, the perchlorate radical formed cannot break up inside of the crystal; this can take place only if it migrates to the surface. The point of the surface where the perchlorate radical is formed possesses a positive charge. This positive charge can be neutralized either by an electron from the interior of the crystal, or by the diffusion of an ammonium ion to that point from an adjacent position.

The H atoms formed in the process can diffuse to the surface and pass into the gas phase, or they can react with the perchlorate radicals inside or on the surface of the crystal, to form perchloric acid



This reaction-path way does not lead to decomposition, but, because the diffusion of the perchloric acid to the surface is slower than that of the ammonia, it can cause the observed acidity of the partially decomposed substance.

Decomposition can result; on the other hand, if the hydrogen atom reacts with the perchloric acid



with the formation of a chlorate radical which, as an effective electron trap, promotes the increase of the decomposition rate. The authors ascribed the catalytic action of the perchloric acid to the above reaction. The inhibiting effect of ammonia was explained by assuming that reactions (30) and (31) are reversible, and hence the ammonia decreases the formation of the perchlorate radical and reacts with the free perchloric acid.

GALWEY and JACOBS [84] came also to the conclusion that the rate-determining process in the low-temperature decomposition of AP is the electron-transfer reaction. From the consideration that the electron-transfer from the anion to the cation in the ionic crystals corresponds to the excitation of the electron from the valence band to the conductivity band, the activation energy necessary for the electron-transfer process could be calculated from optical data [117]. This activation energy was found to be 35 kcal/mole, *i.e.* only a few kcal/mole higher than the activation energy value determined from kinetic measurements (~ 32 kcal/mole). The agreement of these values was used as evidence for the validity of the electron-transfer process. In contrast with the above, GALWEY and JACOBS assumed that the first process in the decomposition of AP is the formation of an AP molecular complex. The decomposition of this molecular complex constitutes the further reaction steps; decomposition of the isolated perchlorate and ammonium radicals was regarded as much less probable. The rate-determining step in the formation of the nuclei was considered to be the formation of the perchlorate radical, *i.e.* of the positive hole, while in the growth of the nuclei the decomposition of the molecular complex was considered as rate-determining. The first step in the decomposition of the molecular complex is the removal of water, leaving behind nitrogen atoms and chlorine dioxide. Since chlorine dioxide was found among the decomposition products, it

was assumed that the decomposition of chlorine dioxide is fairly slow and is not complete in the reaction zone.

The electron transfer model has been generally accepted for the time being and has been applied to describe the behaviour of AP under different conditions. Support was provided for this mechanism by the significant effects of γ and X-ray radiation on the stability of AP [67—69], and by the changed reactivity of doped AP [30]. This mechanism was used to explain the large catalytic effects of impurities of an electron-acceptor character [118] and semiconducting oxides [44, 45, 119—128].

On the other hand, SCHULTZ and DEKKER [129] evaluating the kinetic data of BIRCUMSHAW and NEWMAN [80] on the basis of transition state theory, pointed out that, even at 200—300 °C, an essential part in the decomposition of AP is played by the proton-transfer reaction. The next stages of the decomposition consist in the splitting off the weakly bonded complex, $\text{NH}_3 \cdot \text{HClO}_4$ from the "interface" and in the gas-phase reaction between ammonia and perchloric acid.

The elucidation of the cause of the cessation of the reaction after 30% conversion in the low temperature decomposition was one of the greatest problems and seemed to be of fundamental importance. To explain the phenomenon it was assumed that the decomposition of the AP was restricted to the substance between the strained mosaic blocks, and that the reaction could not penetrate into the interior of the mosaic blocks [38, 80, 84, 129]. A certain degree of continuity in the solid substance is necessary for the low-temperature solid-phase decomposition, and this does not exist in the residue which has a porous structure. This is supported by the higher activation energy values obtained for the decomposition of the residual material. The poisoning effect of the reaction products as a possible explanation was then rejected.

Since the activation energy of the high-temperature decomposition differed considerably from the low-temperature one, it was justified to assume that the mechanism of the decomposition is different, too. BIRCUMSHAW and PHILLIPS calculated an activation energy of 73.4 kcal/mole at 400 and 445 °C [93].

The authors did consider the possibility of the proton-transfer process, but they finally came to the conclusion that the rate-determining process in this stage is the splitting of the Cl—O bond. Evidence was provided by the fact that this process is also the rate-determining step in the decomposition of the alkali perchlorates, and the activation energy of this decomposition is very close to that of the decomposition of AP.

GALWEY and JACOBS [94] calculated an activation energy of 38.8 kcal/mole from kinetic studies at high temperature. In their view, the rate-determining process is the proton-transfer reaction, and this is followed by the oxidation of the gaseous ammonia by the decomposition products of the perchloric acid. They assumed that the sublimation takes place *via* evaporation of the ion-pair and that the sublimation of AP and its high-temperature decomposition proceed by different mechanisms.

The results of recent investigations further refined this picture and fundamentally modified it in some respects. From this point of view, the following new results can be considered as most important:

1. The activation energy value of 35 kcal/mole calculated from optical data for the electron-transfer from the perchlorate ion to the ammonium ion [84] can be regarded as incorrect. The low-frequency dielectric constant of AP is 5.1 [32], and its

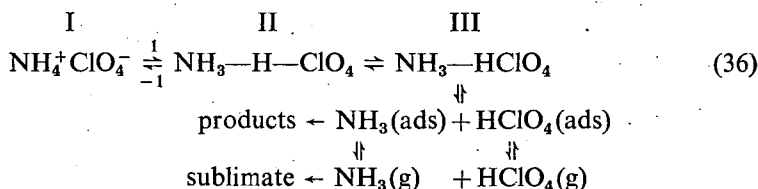
absorption edge is at 2040 Å [30]. Taking into account the refractive index of AP, a value of 60 kcal/mole arises for the thermal activation energy.

2. Mass-spectrographic studies did not confirm the existence of the molecular complex of AP but, in contrast, indicated the formation of ammonia and perchloric acid.

3. A study of the vapour pressure, sublimation and heat of evaporation of AP clearly supported the dissociative evaporation of AP.

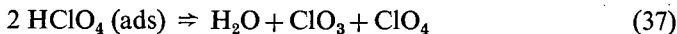
4. It emerged from a study of the gas-phase decomposition of perchloric acid that this is substantially more stable than previously thought [130].

In the knowledge of all these experimental findings and on the basis of more recent kinetic data (the activation energies of the low and high-temperature decompositions and also the sublimation of AP are identical, 30 kcal/mole), RUSSEL—JONES and JACOBS [79] assumed that all these processes take place by the proton-transfer mechanism, according to the following reaction scheme:



(I. An AP ion-pair at the half-crystal site; II. the transition state; III. the completion of the proton-transfer process).

At low temperature, where the decomposition is faster than the sublimation, the NH_3 and HClO_4 remain adsorbed on the solid AP surface and decompose there or react with each other. The HClO_4 presumably decomposes in a bimolecular process



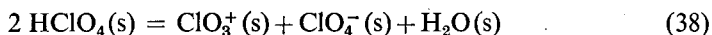
The adsorbed NH_3 is oxidized by atomic oxygen formed in the decomposition of the unstable chlorine oxides, or by the chlorine oxides themselves.

It is assumed that the adsorbed HClO_4 is more rapidly desorbed than the NH_3 , or the oxidation of adsorbed ammonia is not complete, and thus, with the progress of the reaction, the surface becomes saturated with ammonia; this leads to the suppression of the dissociation process. The authors considered that this causes the ceasing of the low-temperature decomposition of AP after 30% conversion. In agreement with the above are the observations that on introduction of ammonia the extent of the decomposition further decreases, although in our opinion the explanation given by BIRCUMSHAW for the inhibiting action of ammonia cannot be completely excluded.

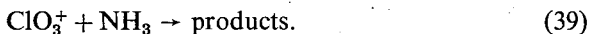
With increasing temperature, above 300 °C, the dissociation process becomes more dominant and instead of reacting on the surface the NH_3 and HClO_4 formed desorb [79]. At low gas pressure they rapidly diffuse out of the hot zone and recombine on the cold parts of the reaction vessel (sublimation). However, at the same time, the decomposition of HClO_4 takes place and the oxidation of NH_3 also begins (decomposition). With the decrease of the rate of diffusion on applying higher gas pressure, the latter process comes into prominence.

The fact that the sublimation (*i.e.* the proton-transfer process) continues after the cessation of the low-temperature decomposition shows that the adsorbed NH_3 is not able to suppress the dissociation process. JACOBS explains this feature by assuming that with the suppressing of the dissociation process the surface HClO_4 concentration decreases to such an extent that desorption occurs instead of the bimolecular decomposition of HClO_4 .

According to WISE [99], the decomposition of the perchloric acid formed in the proton-transfer process, similarly to that of nitric acid, gives ionic products



and the ammonia is oxidized by the ClO_3^+



The above transformation of the perchloric acid explains the inhibiting effect of the water. In his opinion, this reaction step, which is decisive for the decomposition, presumably takes place only on suitable defect sites of the AP crystal, since after 30% conversion the decomposition ceases, while the dissociative evaporation of AP continues.

Because of the sublimation of the residual AP, WISE still explains the cessation of the decomposition of AP with the original BIRCUMSHAW model.

MAYCOCK and PAI VERNEKER [30], on the basis of the strong relation found between the rate of decomposition and the conductivity of AP, as well as of the reactivity of doped AP, consider the above reaction mechanism proposed by JACOBS as oversimplified. They explain the 30 and 100% decompositions with different reaction mechanisms and with different defect-structures of the crystal. In their view, below 250 °C the electron-transfer mechanism for AP is still the dominant one, and this requires the formation of fresh surfaces. The formation of Frenkel-type defects, however, does not result in new surfaces, and as a consequence, the decomposition comes to a halt. Above 300 °C the AP contains Schottky defects, the formation of which is accompanied by the production of a new surface, and so the decomposition continues to 100%.

Fairly recently, JACOBS and PEARSON [131] described a detailed mechanism for the decomposition of AP by taking into consideration the known decomposition products and the available thermochemical data. They dealt more exhaustively with the high-temperature reaction, but in their view the same reaction steps are valid for the low-temperature decomposition, too.

At high temperatures, above 315 °C, the homogeneous-phase decomposition of the HClO_4 formed in the process of dissociation of the AP takes place in accordance with the reaction



The rate-determining step is the splitting of the $\text{Cl}-\text{O}$ bond. The experimentally obtained activation energy is 45.1 kcal/mole, in good agreement with the energy of dissociation of the $\text{Cl}-\text{O}$, 47.6 kcal/mole, in the HClO_4 .

In the subsequent reaction steps, ClO_2 , ClO and atomic and molecular oxygen are formed. The ammonia may be oxidized by any of the decomposition products of the perchloric acid. Earlier, the oxidation was described with atomic oxygen, since the reaction with molecular oxygen in the absence of catalysts is extremely

slow. The oxidation with atomic oxygen, on the other hand, also gives hydrogen, but the formation of N_2O is excluded, and this constitutes a fundamental difference compared with the distribution of products found in the decomposition of AP.

Recent considerations regard ClO as the most important oxidizing radical which is formed in the decomposition of ClO_3



The reaction of ClO_3 leading to the formation of ClO_2



is an extremely endothermic process, and so it is thermodynamically less probable. The formation of ClO_2 in the heterogeneous-phase decomposition of perchloric acid



however, is a less endothermic process. The ClO_2 formed in the decomposition of AP can react with atomic oxygen and with atomic chlorine



Its decomposition is about five times faster than the chlorine-catalyzed recombination of oxygen atoms.

Confirmation is still needed for the assumption that ClO_2 does not form, or accumulate on the decomposition of ClO_3 , and that it is produced only on the heterogeneous-phase decomposition of $HClO_4$.

For the oxidation of NH_3 the following reaction steps are proposed:



or



or

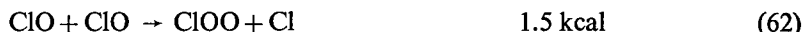


This latter, however, is not probable because of the value of the reaction heat.

The regeneration of ClO can take place in the following processes:



and its termination in the reaction



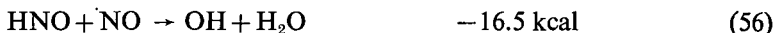
The ClOO decomposes rapidly by the steps



The most probable way for the formation of N_2O is



or



In addition to the above, the HNO can still be transformed in the reactions



NO_2 can also be formed in the processes



The molecular oxidation of NO is not probable at the temperature of the decomposition of AP, since the equilibrium is displaced in the direction of the formation of NO .

Explosion of AP

At atmospheric pressure AP explodes at $430\text{--}450^\circ\text{C}$ [101]. This temperature value is usually termed the minimum explosion, or ignition temperature.

The explosion of AP is of thermal origin; the increase of the temperature of a sample during the rapid decomposition leading to the explosion can be measured with the aid of a thin thermo-element. At the instant of the explosion a flash of light can be observed, and the gas is liberated immediately.

Using 50 mg powdered AP at $440\text{--}530^\circ\text{C}$ in air at atmospheric pressure, GALWEY and JACOBS [101] obtained an activation energy of 41.5 kcal/mole for the reaction leading to the explosion. They assumed that the proton-transfer process plays a decisive role in the explosion of AP.

References

- [1] Vorlander, D., E. Kaascht: *Berichte* **563**, 1157 (1923).
- [2] Markowitz, M. M., D. A. Boryta: *Amer. Rocket Soc. J.* **32**, 1941 (1962).
- [3] Evans, M. W., Beyer, R. B., L. McCulley: *J. Chem. Phys.* **40**, 2431 (1964).
- [4] Volmer, M.: *Annalen* **440**, 200 (1924).
- [5] Bussem, W., K. Herrmann: *Z. Krist.* **67**, 405 (1928).
- [6] Schusterius, C. A.: *Z. Krist.*, **76**, 455 (1931).
- [7] Gottfried, C., C. A. Schusterius: *Z. Krist.* **84**, 65 (1932).
- [8] Swanson, H. E., E. Tatge: *Nat. Bur. Standards. Vol. 7, Cir.* 539 (1957).
- [9] Venkatesan, K.: *Proc. Indian Acad. Sci.* **46 A**, 134 (1957).
- [10] Smith, H. G., H. A. Levy: *Acta Cryst.* **15**, 120 (1962).
- [11] Braekken, H., L. Harang: *Z. Krist.* **75**, 538 (1930).
- [12] Herrmann, K., W. Ilge: *Z. Krist.* **75**, 41 (1930).
- [13] Stammer, M., R. Bruenner, W. Schmidt, D. Orcutt: *Adv. X-ray Anal.* **9**, 170 (1966).

- [14] *Ibers, J. A.*: J. Chem. Phys. **32**, 1448 (1960).
- [15] *Richards, R. E., T. Schaefer*: Trans. Faraday Soc. **57**, 210 (1961).
- [16] *Smith, H. G., H. A. Levy*: Abstract K-6, American Crystallographic Association Annual Meeting, Cornell Univ. New York, July 1959.
- [17] *Janik, J. M.*: Inst. Nucl. Phys. Cracow Rept. No. 360 **59**, (1964).
- [18] *Janik, J. M., J. A. Janik, A. Bajorek, K. Perlinski*: Phys. Status Solidi **9**, 905 (1965).
- [19] *Rush, J. J., T. I. Taylor, W. W. Havens*: J. Chem. Phys. **35**, 2265 (1961).
- [20] *Rush, J. J., T. I. Taylor, W. W. Havens*: J. Chem. Phys. **37**, 234 (1962).
- [21] *Waddington, T. C.*: J. Chem. Soc. 4340 (1958).
- [22] *Дубовицкий, А. Б., Н. Я. Бубен, Г. Б. Манелис*: Ж. Структ. Хим. **5**, 40 (1964).
- [23] *Sevilla Benito, A., A. Perez Masia*: Anales. real. Soc. espan. Fiz. Quim. **58B**, 273 (1962); C.A. **58**, 990d (1963).
- [24] *Sevilla Benito, A., A. Perez Masia*: Anales. real. Soc. espan. Fiz. Quim. **58B**, 283 (1962); C.A. **58**, 990d (1963).
- [25] *Evans, M. W., R. B. Beyer, L. McCulley*: J. Chem. Phys. **40**, 2431 (1964).
- [26] *Rosser, W. A., S. H. Inami, H. Wise*: AIAAJ **4**, 663 (1966).
- [27] *Zirkind, P., E. S. Freeman*: Nature **199**, 1280 (1963).
- [28] *Wise, H.*: J. Phys. Chem. **71**, 2843 (1967).
- [29] *Maycock, J. N., V. R. Pai Verneker, G. A. Gorzynski*: Solid State Comm. **5**, 225 (1967).
- [30] *Maycock, J. N., V. R. Pai Verneker*: Proc. Roy. Soc. **A307**, 303 (1968).
- [31] *Schumacher, J. C., R. D. Stewart*: "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", Vol. 5, 2nd Ed., John Wiley and Sons, Inc., Interscience Division, New York, N. Y., (1964).
- [32] *Комаров, В. Ф., В. В. Болдырев, В. К. Журавлев, Г. В. Иванов*: Кин. и Кат. **7**, 788 (1966).
- [33] *Pearson, G. S.*: Adv. in Inorg. and Radiochem. Vol. **8**, p. 177, Academic Press, New York, (1966).
- [34] *Inami, S. H., W. A. Rosser, H. Wise*: J. Phys. Chem. **67**, 1077 (1963).
- [35] *Dodé, M.*: Compt. rend. **200**, 63 (1934).
- [36] *Dodé, M.*: Bull. soc. chim. France, **5**, 170 (1938).
- [37] *Dodé, M.*: Bull. soc. chim. France, **5**, 176 (1938).
- [38] *Bircumshaw, L. L., B. H. Newman*: Proc. Roy. Soc. **A227**, 115 (1954).
- [39] *Шмагин, Л. Ф., А. А. Шидловский*: Иссл. в Обл. Хим. и Технол. **112** (1965).
- [40] *Osada, H., E. Sakamoto*: Kogyo Koyaku Kyokaishi **24**, 236 (1963); C.A. **60**, 6356f (1964).
- [41] *Osada, H., Kakinouchi*: Kogyo Koyaku Kyokaishi **26**, 200 (1965); C.A. **64**, 3273f (1966).
- [42] *Ромоданова, Л. Д., В. И. Рошхупкин*: Ж. Физ. Хим. **36**, 1554 (1962).
- [43] *Kuratani, K.*: Rept. Aeronaut. Res. Inst. No. 372, 79 (1962).
- [44] *Kuratani, K.*: Rept. Aeronaut. Res. Inst. No. 373, 103 (1962).
- [45] *Kuratani, K.*: Rept. Aeronaut. Res. Inst. No. 374, 115 (1962).
- [46] *Heath, G. A., J. R., Majer*: Trans. Faraday Soc. **60**, 1783 (1964).
- [47] *Goshgarian, B. B., J. A. Walton*: Technical Report AFRPL-TR 65—87 (1965).
- [48] *Maycock, J. N., V. R. Pai Verneker, P. W. M. Jacobs*: J. Chem. Phys. **46**, 2857 (1967).
- [49] *Pai Verneker, V. R., J. N. Maycock*: J. Chem. Phys. **47**, 3618 (1967).
- [50] *Herley, P. J., P. W. Levy*: J. Chem. Phys. **49**, 1493 (1968).
- [51] *Pellett, G. L., A. R. Saunders*: Third ICRPG Combustion Conference, John F. Kennedy Space Center, CPIA Publication No. 138, Vol. 1, pp. 29—38 (1967).
- [52] *Pellett, G. L., A. R. Saunders*: AIAA Sixth Aerospace Sciences Meeting, New York, N. Y., AIAA Preprint 68—149 (1968).
- [53] *Болдырева, А. В., Б. И. Безруков, В. В. Болдырев*: Кин. и Кат. **8**, 249 (1967).
- [54] *Болдырев, В. В., О. П. Коробейничев, В. Н. Панков*: Кин. и Кат. **9**, 108 (1968).
- [55] *Korobeinitchew, O. P., V. V. Boldyrev, Yu. Ya. Karpenko*: Combustion, Explosion, Shock Waves, No. **1**, 33 (1968).
- [56] *Boldyrev, V. V., V. V. Alexandrov, A. V. Boldyeva, V. I. Gritsan, Yu. Ya. Karpenko, O. P. Korobeinitchew, V. N. Panfilov, E. F. Khairtdinov*: Combustion and Flame **15**, 71 (1970).
- [57] *Majer, J. R., M. Smith*: Combustion and Flame **13**, 635 (1969).
- [58] *Petrella, R. V., T. L. Spink*: J. Chem. Phys. **47**, 1488 (1967).
- [59] *Pellett, G. L., W. R. Cofer*: Paper Presented at the AIAA Seventh Aerospace Sciences Meeting, New York, January 20, 1969.
- [60] *Coates, R. L., G. E. Myres, W. G. Stapleton*: ICRPG 2nd Combustion Conference, 1—5 Nov., 1965.

- [61] Coates, R. L.: Lockheed Propulsion Co., LPC Report 641-F, 30 December, 1965.
- [62] Stone, R. L.: Anal. Chem. **32**, 1582 (1960).
- [63] Daniels, R.: Report, U. S. Army Missile Command, Redstone Arsenal, Alabama, September 1964.
- [64] Александров, В. В., В. М. Гладких: Кин. и Кат. **10**, 685 (1969).
- [65] Gordon, S., C. Campbell: Anal. Chem. **27**, 1102 (1955).
- [66] Markowitz, M. M., F. F. Harris: J. Phys. Chem. **63**, 1519 (1959).
- [67] Freeman, E. S., D. S. Anderson: J. Phys. Chem. **63**, 1344 (1959).
- [68] Freeman, E. S., D. A. Anderson, J. J. Campisi: J. Phys. Chem. **64**, 1727 (1960).
- [69] Freeman, E. S., D. A. Anderson: J. Phys. Chem. **65**, 1662 (1961).
- [70] Petricciani, J. C., S. E. Wiberley, W. H. Bauer, T. W. Clapper: J. Phys. Chem. **64**, 1309 (1960).
- [71] Ayres, W. M., E. M. Bens: Anal. Chem. **33**, 568 (1961).
- [72] Bohon, R. L.: Anal. Chem. **33**, 1451 (1961).
- [73] Erdey, L., S. Gál, G. Liptay: Talanta **11**, 913 (1964).
- [74] Krien, G.: Explosivestoffe **13**, 205 (1965).
- [75] Burcat, A., B. Carmon, I. Pelly, M. Steinberg: Israel J. Chem. **6**, 859 (1968).
- [76] Solymosi, F., T. Bánsági: Acta Chim. Hung. in press.
- [77] Simchen, A. E., L. Inbar-Rosem: Israel J. Chem. **5**, 11 (1967).
- [78] Simchen, A. E., L. Inbar-Rosem: Israel J. Chem. **6**, 937 (1968).
- [79] Davies, J. V., P. W. M. Jacobs, A. Russel-Jones: Trans. Faraday Soc. **63**, 1737 (1967).
- [80] Bircumshaw, L. L., B. H. Newman: Proc. Roy. Soc. A **227**, 228 (1955).
- [81] Раевский, А. В., Г. В. Манелис: Докл. Акад. наук СССР **151**, 886 (1963).
- [82] Раевский, А. В., Г. В. Манелис, В. В. Болдырев, Л. А. Вотинова: Докл. Акад. наук СССР **160**, 1136 (1965).
- [83] Kraeutle, K. J.: J. Phys. Chem. **74**, 1350 (1970).
- [84] Galwey, A. K., P. W. M. Jacobs: Proc. Roy. Soc. A **254**, 454 (1960).
- [85] Inami, S. H., W. A. Rosser, H. Wise: Trans. Faraday Soc. **62**, 723 (1966).
- [86] Cheselske, F. J.: Aerojet-General Rept. 0372-01F, AD 458854, AF 49, 638, 15 March, 1965.
- [87] Манелис, Г. В., Ю. И. Рыбцов: Ж. Физ. Хим. **40**, 770 (1966).
- [88] Jacobs, P. W. M., A. R. T. Kureishy: "Eighth Symposium (International) on Combustion." The Williams and Wilkins Co., Baltimore, Md., 1962, pp. 672—677.
- [89] Шоймоши, Ф., Л. Рэвэс: Кин. и Кат. **4**, 88 (1963).
- [90] Herley, P. J., P. W. Levy: Nature, **211**, 1278 (1966).
- [91] Шидловский, А. А., Л. Ф. Шмагин, В. В. Буланова: Изв. Высших Учебн. Заведений, Хим. и Хим. Технол. **8**, 533 (1965).
- [92] Herley, P. J., P. W. Levy: J. Chem. Phys. **49**, 1500 (1968).
- [93] Bircumshaw, L. L., T. R. Phillips: J. Chem. Soc. 4741 (1957).
- [94] Galwey, A. K., P. W. M. Jacobs: J. Chem. Soc. 837 (1959).
- [95] Kuratani, K.: Aeronautical Research Institute, University of Tokyo, Report No. 372. Vol. 28, p. 82 (1962).
- [96] Jacobs, P. W. M., A. Russel-Jones: J. Phys. Chem. **72**, 202 (1968).
- [97] Waesche, R. H. W., J. Venograd: The Combustion Institute Western States Section Meeting 1967, Nr. 8.
- [98] Schmidt, W. G.: NASA Cr-66457, Aerojet-General Corp., Sacramento (1965).
- [99] Rosser, W. A., S. H. Inami, H. Wise: Combustion and Flame **12**, 427 (1968).
- [100] Светлов, Б. Ш., В. А. Коробан: Кин. и Кат. **8**, 456 (1967).
- [101] Nachbar, W., F. A. Williams: Ninth Symposium (International) on Combustion, Academic Press, New York, 1963, p. 345.
- [102] Cassel, H. M., I. Liebman: J. Chem. Phys. **34**, 343 (1961).
- [103] Mack, J. L., G. B. Wilmot: J. Phys. Chem. **71**, 2155 (1967).
- [104] Mack, J. L., A. S. Tompa, G. B. Wilmot: Spectrochim. Acta **18**, 375 (1962).
- [105] Andersen, W. H., K. W. Bills, A. O. Dekker, E. Mishuck, G. Moe, R. D. Schultz: Jet Propulsion **28**, 831 (1958).
- [106] Coates, R. L.: First Combustion Instability Conference, Orlando, CPIA Publication Vol. I. No. 68., 1962.
- [107] Coates, R. L.: AIAAJ. **3**, 1257 (1965).
- [108] Guinet, M.: Office National d'Études et de Recherches Aérospatiales, France, T. P. 316, 1965; Rech. Aérospatiale, No. 109, 41—49 (1965).
- [109] Powling, J.: Eleventh Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, Pa., 1967, pp. 447—456.

- [110] *Lieberherr, J. F.*: Twelfth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, 1969.
- [111] *Andersen, W. H., R. F. Chaiken*: Aerojet-General Corp., Azusa, Calif., Technical Memo 809, 1959.
- [112] *Andersen, W. H., R. F. Chaiken*: J. Amer. Rocket Soc. **31**, 1379 (1961).
- [113] *Schultz R. D., A. O. Dekker*: Sixth Symposium (International) on Combustion, Reinhold, New York, 1957, p. 618.
- [114] *Jacobs, P. W. M., J. Powling*: Combustion and Flame **13**, 71 (1969).
- [115] *Фукс, Н. А.*: Физ. Ж. СССР, **6**, 224 (1934).
- [116] *Guirao, C., F. A. Williams*: J. Phys. Chem. **73**, 4302 (1969).
- [117] *Seitz, F.*: Modern theory of solids. McGraw-Hill, New York, 1940.
- [118] *Solymosi, F., K. Dobó*: Fifth International Symposium on the Reactivity of Solids, Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 1965.
- [119] *Galwey, A. K., P. W. M. Jacobs*: Trans. Faraday Soc. **55**, 1165 (1959).
- [120] *Solymosi, F., L. Révész*: Nature, **192**, 64 (1961).
- [121] *Solymosi, F., E. Krix*: J. Catalysis **1**, 468 (1962).
- [122] *Hermoni, A., A. Salmon*: Eighth Symposium (International) on Combustion, Williams and Wilkins Co., Baltimore, 1962, p. 656.
- [123] *Solymosi, F., L. Révész*: Z. anorg. Chem. **322**, 86 (1963).
- [124] *Solymosi, F.*: Combustion and Flame **9**, 141 (1965).
- [125] *Jacobs, P. W. M., A. R. T. Kureishy*: J. Chem. Soc. 556 (1962).
- [126] *Inami, S. H., W. A. Rosser, H. Wise*: Combustion and Flame, **12**, 41 (1968).
- [127] *Solymosi, F., K. Dobó*: Magyar Kém. Folyóirat **72**, 124 (1966).
- [128] *Jacobs, P. W. M., A. R. T. Kureishy*: Eighth Symposium (International) on Combustion, Williams and Wilkins Co., Baltimore, 1962, p. 672.
- [129] *Schultz, R. D., A. O. Dekker*: Sixth Symposium (International) on Combustion, Reinhold Publishing Corp., New York, N. Y., 1957, pp. 618—626.
- [130] *Levy, J. B.*: J. Phys. Chem. **66**, 1092 (1962).
- [131] *Jacobs, P. W. M., G. S. Pearson*: Combustion and Flame **13**, 419 (1969).

СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ

Ф. Шоймоши

Работа даёт подробную информацию, путём критической разработки литературных данных, о структуре перхлората аммония, экспериментальных методах изучения его термического разложения, кинетике и механизме разложения.

ЭКСПЕРИМЕНТЫ ДЛЯ ОБЪЯСНЕНИЯ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ РАЗЛИЧНЫХ СУЛЬФИДОВ, МЕТОДОМ ОСЦИЛЛОПОЛЯРОГРАФИИ

Ф. СЕБЕНИ

Педагогический Институт г. Суботица, Югославия

Л. ХАКЛ

Институт Общей и Физической Химии Университета им. Йозефа Аттилы,
г. Сегед

(Поступило в редакцию 24 января 1973 г.)

Проведены исследования осциллополярографическим методом в рамках теоретического и экспериментального исследования электродных реакций на поверхности ртути в присутствии сульфидов. Сделана попытка описания процессов, протекающих во время отдельных циклов.

Введение

В работах, занимающихся осциллополярографическим исследованием различных сульфидов, изучают в первую очередь возможность применения осциллополюграмм для качественного и количественного определения серы и соединений серы, и только в некоторых случаях является первичной целью исследования подробное толкование процессов, пиков, появляющихся во время отдельных циклов.

Осциллополярографическое поведение элементарной серы и сульфидов было подробно исследовано Р. Калвода [1—4] в ледяноуксуснокислом растворе ацетата натрия в присутствии элементарной серы. Он обнаружил при потенциале -0.45 в катодный пик, а при потенциале -0.35 в анодный пик. Он определил, что катодный пик появляется уже при концентрации серы 10^{-5} моль/л. Рядом с вышеупомянутыми двумя пиками можно наблюдать ещё несколько маленьких пиков. По мнению Калвода при первом катодном пике происходит восстановление и одновременная адсорбция. Подобные результаты были получены им и в растворе, содержащем CS_2 .

При толковании результатов он предполагает, что во время катодного цикла из серосодержащих веществ образуется H_2S , что во время анодного цикла образует HgS на поверхности ртути. Во время следующих катодных циклов сульфид ртути снова разлагается и освобождается H_2S . Вышеуказанный циклический процесс подтверждается и экспериментами Хейровски [5].

Г. Смес и В. Л. Семон [6] установили, что сульфиды тяжёлых металлов образуют $Hg(HS)_2$ через промежуточные соединения. В щелочных растворах HgS частично растворяется в Na_2S и образует молекулярное соединение состава $HgS \cdot Na_2S$.

В предыдущих наших работах [7, 8] были исследованы термодинамически и экспериментально электродные реакции, протекающие в присутствии сульфидов на поверхности ртути. Установили, что равновесные потенциалы, полученные расчётным путём исходя из термодинамических данных, можно проверять методом прерывистой гальваностатической поляризации, а также можно сделать выводы относительно качества электрохимических реакций, протекающих при циклической поляризации, сравнивая потенциалы начала пиков, полученных при циклической поляризации (циклической вольтамметрии), со значениями соответствующих равновесных потенциалов диаграмм Пурбе.

В настоящей работе авторами сделана попытка описания возможных процессов протекающих при поляризации синусоидальным переменным током, то есть при осциллополюграфическом измерении.

Экспериментальная часть

Эксперименты были проведены на установке «ПОЛЯРОСКОП КРИЖИК П-576», с капаящим, а также с текущим электродом. При составлении этих электродов, а также ячеек, мы принимали за основу работу Стрикс и Колтгофф [9], а также работу Дьёрбиро и Л. Пош, Й. Прост [10]. Описание проведения экспериментов находится в литературе [11]. Основным электролитом являлся 3%-ный NaClO_4 , который очищался от кислорода продуванием очищенного азота. Время капания регулировалось механическим каплеотрывателем. Применяемые реагенты были аналитически чистыми. Электролитные растворы, содержащие H_2S приготовили с различными значениями pH.

Исходя из того, что Калвода нашел сходство между осциллополюграммами различных серосодержащих соединений, мы проводили эксперименты в растворах, содержащих H_2S , Na_2S , Na_2S_x , CS_2 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. В первую очередь была установлена зависимость потенциал-pH, потом концентрация-H, температура-H и время-H (где H обозначает глубину пиков).

У различных осциллополюграмм мы оценивали значения потенциала пиков, глубину пиков, а также их площадь.

Результаты экспериментов

Осциллограммы, полученные в растворах, содержащих H_2S и Na_2S , и обозначения на этих осциллограммах, показаны на рисунке 1. при капаящем электроде, и на рисунке 2 при текущем электроде.

Как видно, появляется несколько пиков как при катодных, так и при анодных циклах. Тот факт, что эти пики появляются из-за присутствия ионов сульфида, подтверждается и тем, что пики в исследуемом интервале потенциалов не появились в случае применения основного раствора. (рис. 3).

Было исследовано и изменение осциллополюграмм в растворах, содержащих одинаковое количество H_2S , в зависимости от pH. Применяя обозначения пиков, находящихся на рисунках 1 и 2, значения потенциалов записали в таблицу (табл. I).

Также были исследованы значения потенциалов пиков при данном значе-

нии pH в зависимости от концентрации H_2S . Полученные результаты сведены в таблице (табл. II).

Из таблиц видно, что значение потенциала отдельных пиков не зависит от значения pH, а также видно, что осциллограммы, снятые в интервале концентраций 10^{-3} моль/л, содержат наибольшее число пиков. При меньших значениях концентраций образуются только самые сильные пики. В то же время при больших концентрациях (10^{-2} моль/л) пики стали, такими сильными, что картину нельзя было разрабатывать с помощью данного количества электричества.

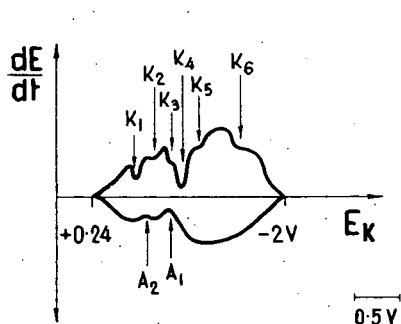


Рис. 1

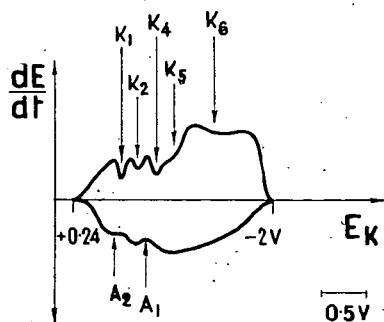


Рис. 2

Было исследовано и влияние желатина. По нашим опытам после добавления к раствору 20 капель желатина, остаются только пики K_4 и A_1 . И из этих результатов видно, что пик K_1 является процессом, протекающим без перехода электронов. Совместная форма пиков K_3 , K_4 , K_5 не зависит от значения pH, они перемещаются вместе в случаях изменения значения pH.

Эксперименты, проведенные для исследования зависимости пиков от температуры, показывают, что пики K_4 и A_1 , A_2 постепенно исчезают с повышением температуры, а пики K_1 и K_6 усиливаются.

Эксперименты, проведенные при больших скоростях течения ртути, показывают, что скорости электрохимических реакций, протекающих при отдельных процессах, можно составить в следующий убывающий ряд:

$$K_3 > K_4 > K_2 > K_1 > K_5 \quad \text{и} \quad A_1 > A_2.$$

Прибавляя CS_2 к основному 3%-ному раствору NaClO_4 , получается осциллограмма, которая показана на рисунке 4.

Осциллограммы, снятые в присутствии $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, видны на рисунках 5 и 6.

Осциллограмма в первый момент (1 сек) имеет вид, характерный для сульфидов, а после короткого времени (2 сек) эти пики также исчезают, как в случае растворов H_2S , храненных в течение нескольких месяцев.

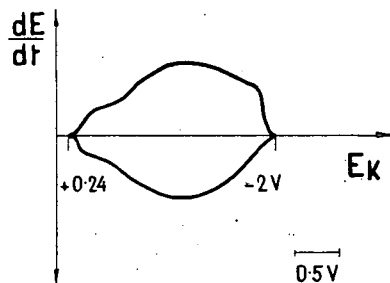


Рис. 3

Таблица I

рН	E_k [V]						
	K_1	K_2	K_3	K_4	K_5	A_1	A_2
10.2	-0.25	-0.42	—	-0.88	-1.00	-0.60	-0.30
5.6	-0.30	-0.50	-0.78	-0.88	-1.10	-0.60	-0.30
5.0	-0.28	-0.40	-0.80	-0.90	—	-0.50	-0.25
3.1	-0.22	—	-0.75	-0.85	-1.10	—	—

Таблица II

с (моль/л)	E_k [V]						
	K_1	K_2	K_3	K_4	K_5	A_1	A_2
$1.2 \cdot 10^{-4}$	—	—	—	-0.98	—	—	—
$5.0 \cdot 10^{-4}$	—	—	-0.82	-0.98	—	-0.40	—
$2.0 \cdot 10^{-3}$	-0.20	-0.32	-0.85	-1.00	-1.10	-0.55	-0.30
$5.0 \cdot 10^{-3}$	-0.20	-0.32	-0.75	-0.92	-1.00	-0.50	-0.28

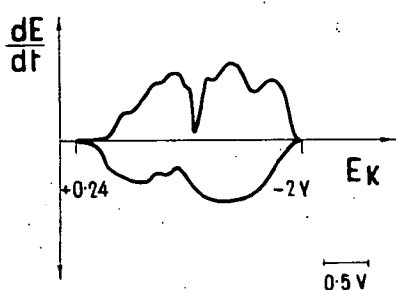


Рис. 4

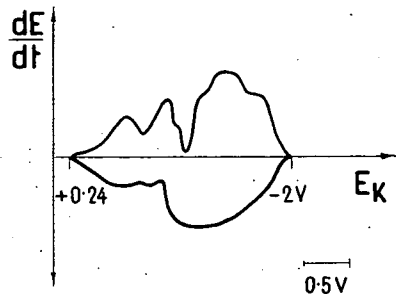


Рис. 5

Обнаружены подобные осциллополярogramмы и в присутствии Na_2S_2 и Na_2S_x (рис. 7).

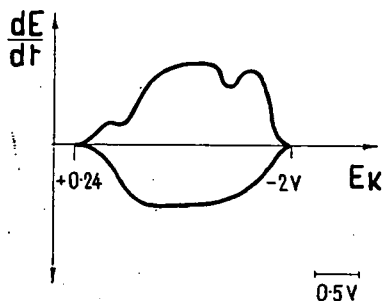


Рис. 6

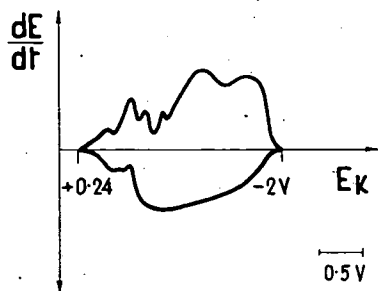


Рис. 7

На основании вышепредставленных осциллополярogramм можно сделать следующие выводы общего характера:

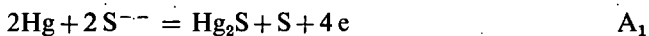
- а) В системе $\text{Hg}-\text{H}_2\text{O}$ в интервале потенциалов $E_{\text{H}} = +0,24$ и -2 в не протекает процесс, сопровождающийся переходом электронов. Это совпадает с экспериментальными результатами, полученными в данной системе.
- б) В тройной системе $\text{Hg}-\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ в упомянутом интервале потенциалов открывается возможность для осуществления нескольких реакций. Полученные осциллограммы также показывают несколько катодных и анодных пиков, обозначая этим, что при циклической поляризации протекает несколько процессов.
- в) При сравнении осциллограмм, полученных в ходе исследований электролитов, содержащих H_2S , Na_2S , Na_2S_2 , Na_2S_x , CS_2 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ можно установить, что они по характеру совершенно похожи. Это определение действительно не только в отношении пиков и значений потенциалов, но и в связи с поведением пиков, обнаруженных в случае изменения условий. Этот факт даёт возможность сделать вывод, что протекающие главные процессы у выше перечисленных соединений одни и те же.
- г) Полученные осциллограммы, снятые при исследовании перечисленных соединений, похожи на осциллограммы, показанные на рисунках 1 и 2. Картина показывает обстоятельства в момент перед отрывом капли ртути. Время существования отдельных капель 1—5 сек. В соответствии с этим поляризация на капле до ее отрыва протекает 50—250 раз. С минуты появления новой капли до отрыва капли осциллограмма проходит воспроизводимое преобразование. Зафиксировать этот процесс стало возможным вследствие наших экспериментальных условий.

Рассмотрение процессов, протекающих во время циклической поляризации

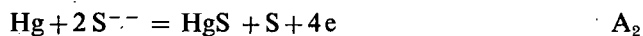
Ниже постараемся описать процессы, протекающие при циклической поляризации между Hg и сульфидами, а также серосодержащими соединениями, исходя из осциллограмм, показанных на рисунках 1 и 2. Как уже упоминалось, мы воспользуемся отдельными сериями экспериментов для подтверждения наших представлений. Порядок обработки данных поэтому производится по порядку логического подтверждения.

В «первом» катодном цикле поляризации на поверхности ртути ещё не имеется восстанавливаемого компонента значительной концентрации. В соответствии с этим пик не образуется. Для подтверждения этого мы ссылаемся на вышеупомянутую работу, в которой исследуется первый период отдельно [4]. Р. Калвода при исследовании осциллополюрограммы CS_2 получил следующий результат (рис. 8). Катодный участок, обозначенный цифрой 1, был получен в «первом» цикле.

При анодной поляризации, следующей за первым катодным циклом, присутствующий окисляемый сульфид даёт два пика. Исходя из этого можно предполагать следующие процессы:



и



Процессы, протекающие переходом четырёх электронов, в первую минуту являются маловероятными. Но острота анодных пиков, по нашему мнению, делает вероятным этот путь реакции. Форма пиков указывает на кинетический характер процессов. Этот же факт подтверждает и серия экспериментов, проведенных в присутствии желатина.

Таким образом в конце анодного цикла из различных окисляемых серосодержащих соединений образуется элементарная сера, которая в данном случае

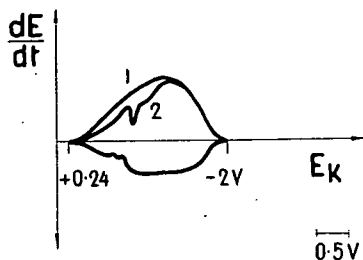


Рис. 8.

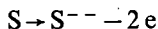
при частоте 50 гц, за время 0.01 сек наверное находится в «активном» состоянии, то есть может восстанавливаться катодно. Во время «второго» и каждого следующего периода таким образом в начале катодного цикла вблизи поверхности присутствует сера в активном состоянии. В начале катодного цикла образующаяся сера сначала адсорбируется, и это даёт пик K_1 . Адсорбционный характер этого пика показывает тот факт, что его глубина зависит от концентрации сульфидов только до некоторого значения насыщения, то

есть, повышение концентрации выше некоторого предела не увеличивает глубину пика.

Для того, чтобы дальше протекали электродные процессы в катодном цикле, необходима оптимальная концентрация адсорбированной при K_1 активной серы. Этим объясняется тот факт, что пики, указывающие на протекание дальнейших электродных процессов, появляются только в интервале концентраций порядка 10^{-3} моль/л. По нашему представлению в растворах, имеющих значительно большую концентрацию, при адсорбции K_1 поверхность полностью покрывается серой, образующейся при анодном цикле, и это препятствует протеканию дальнейших процессов.

Из этого по смыслу следовало бы, что для образования K_2, K_3, K_4, K_5, K_6 насыщенность покрытия, созданного из-за адсорбции при K_1 , должна быть равна 1. В очень разбавленных растворах (10^{-4} моль/л) активные ионы имеют слишком маленькую концентрацию для того, чтобы образовали значительные пики при применяемой плотности тока.

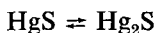
В том случае, если вышеуказанное оптимальное условие осуществляется, тогда при дальнейшей катодной поляризации протекает восстановление по нескольким ступеням:



и это приводит к дальнейшим катодным пикам. «Несколько ступеней» — по нашему мнению, надо понимать следующим образом:

Исходя из вышеуказанного факта, что ход осциллограмм, снятых в присутствии H_2S , Na_2S , CS_2 и т.д., похож, надо сделать такое предположение, что во всех случаях протекает процесс восстановления серы, образованной при анодной поляризации и адсорбированной при катодной поляризации, и это приводит к похожим осциллограммам. Так как значения потенциалов этих пиков находятся в интервале потенциалов окислительно-восстановительных переходов соединений состава Hg_xS_y , можно предполагать, что адсорбированная

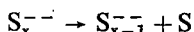
сера с точки зрения полярографии ведёт себя так, как Hg_xS_y . Причина этого ещё не известна. Во всяком случае, самый характерный пик K_4 находится у потенциала — 0.9 в, что соответствует равновесному потенциалу перехода:



на соответствующей диаграмме Пурбе.

Таким образом, этот пик можно связать с вышеуказанной реакцией.

Пик K_6 появляется только при исследовании растворов, сохранившихся долгое время, и указывает на присутствие полисульфида. Предполагается, что анион полисульфида разлагается по реакции



Учитывая факт, установленный Вернером [12], — что длительность жизни атомов S меньше чем средняя продолжительность жизни S^{--} — появление полисульфида обоснованно.

В начале анодного цикла, следующего за окончанием катодной поляризации, присутствуют соединения серы различно восстановленного состояния, образованные в катодном цикле. В течение анодного цикла происходит их окисление. В конце анодного цикла таким образом снова присутствует сера, находящаяся в активном состоянии.

Из экспериментальных результатов только такие выводы мы могли сделать, в отношении процессов в поляризационных циклах.

Литература

- [1] Kalvoda, R.: Chem. Listy 49, 1626 (1955).
- [2] Kalvoda, R.: Cs. Farm. 4, 501 (1955).
- [3] Kalvoda, R.: Advances in Polarography Pergamon Press, London, 1960.
- [4] Kalvoda, R., J. Macku: Collection 21, 493 (1956).
- [5] Heyrovsky, J., R. Kalvoda: Oscillographische Polarographie mit Wechselstrom Akademie-Verlag, Berlin, 1960.
- [6] Smith, G., W. L. Semon: J. Am. Chem. Soc. 46, 1325 (1924).
- [7] Hackl, L., F. Szebenyi, J. Horváth: Acta Phys. et Chem. Szeged 18, 51 (1972).
- [8] Szebenyi, F., L. Hackl: Acta Phys. et Chem. Szeged, 18, 189 (1972).
- [9] Stricks, J., M. Kolthoff: J. Am. Chem. Soc. 78, 2085 (1956).
- [10] Győrbíró, K., L. Poós, J. Proszt: Magyar Kémiai Folyóirat 62, 102 (1956).
- [11] Себени, Ф.: Докторская диссертация. Сегед, 1969.
- [12] Werner, E.: Monatshefte 83, 1369 (1952).

VERSUCH ZUR INTERPRETATION DER WÄHREND OSZILLOPOLAROGRAPHISCHER UNTERSUCHUNGEN VERSCHIEDENER PROZESSE SULPHIDHALTIGER LÖSUNGEN ABLAUFENDEN

F. Szebenyi und L. Hackl

Es wurden H_2S -, Na_2S -, Na_2S_x -, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -, CS_2 -haltige Lösungen oszillopolarographisch untersucht. Aus der Potentiallage und Oberflächengröße der verschiedenen Einschnitte wurde versucht, die während der zyklischen Polarisation ablaufenden Vorgänge zu interpretieren.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ЭМУЛЬСИОННЫХ СИСТЕМ

**Влияние интенсивности диспергирования и времени хранения эмульсии
лаурат кальция—ксилол—вода на реологические характеристики системы**

И. АНДОР, Я. БАЛАЖ

Институт общей и физической химии университета им. Аттилы Йожефа, Сегед*

Кафедра коллоидной химии университета им. Аттилы Йожефа, Сегед

(Поступило в редакцию 1 февраля 1973 г.)

Исследованы реологические свойства, методом ротационной вискозиметрии, эмульсии лаурат кальция — ксилол — вода, приготовленной при разных интенсивностях диспергирования и времени созревания структуры. Установлено повышение устойчивости и реологических характеристик системы с повышением дисперсности структурообразующих элементов. Вода в эмульсии стабилизируется только сплошным структурообразованием во всем объеме системы, на ее капельках отсутствует адсорбционный защитный слой. На основании полученных экспериментальных данных предположено, что предельное напряжение сдвига в исследованных пределах определяется дисперсностью структурообразующих элементов, а пластическая вязкость, в основном, природой и силами взаимодействия компонентов составляющих систему.

Исследование структурных свойств дисперсий солей насыщенных и ненасыщенных жирных кислот (мыл) и растворов полимеров в органических растворителях представляет интерес в связи с проблемами приготовления универсальных пластичных смазок, применения их в качестве стабилизаторов и пептизаторов дисперсных систем, применяемых в лакокрасочной и нефтедобывающей промышленности и во многих отраслях производства и техники. С другой стороны, олеофильные гели являются коллоидными системами особенно интересными в реологическом отношении. Они обладают аномалией вязкости, упругостью и прочностью сдвига, заметно выраженной релаксацией и большими упругими деформациями.

В настоящее время масштабы производства и особенно распространенность смазочных материалов удивительны. Во всем мире их выпускают примерно 17 миллионов тон в год. Неудивительно поэтому исключительно большое количество патентных и научных публикаций, занимающихся вопросами производства, состава и структурно-механических свойств мыльно-масляных

* Экспериментальная часть работы выполнена на кафедре коллоидной химии университета им. А. Йожефа с участием А. Бенюш.

систем. Достаточно полный обзор этой литературы дан в монографиях [1, 2] и в работах [3—5].

Долго пластичные смазки рассматривались как эмульсии воды в масле, стабилизированной мылами. Впервые Лоуренс [6] доказал, что смазки являются двухфазными системами — пастами микрокристаллического типа. Вода присутствует в системе не как эмульгируемая фаза, а как основной компонент, входящий в химическое взаимодействие с мылом (дополнительными связями) с образованием гидратов [7, 8]. Для стабилизации гидратированных кальциевых смазок, например, в их состав должна входить вода 0.5—5% на смазку. При наличии воды механические свойства мыльно-масляной системы резко повышаются при том же содержании масла. В то же самое время увеличивается и количество масла прочно удерживаемое мылом в студне, примерно в 2.5 раза.

Применяются также и эмульсионные смазки с большим содержанием воды 10—25%, часть которой необходима для обеспечения стабильности системы, часть же является избытком по сравнению с ним, но удерживается также достаточно устойчиво. Авторы работы [7] допускают, что эти смазки при более детальном исследовании окажутся подклассом мыльных смазок. Однако, если структурно-механические свойства систем масло — гидратированное мыло изучены весьма широко [1, 3, 9—13], то практически отсутствуют данные для систем с большим содержанием воды [14, 15]. Между тем представляет большой теоретический интерес изучение структурно-механических свойств такой трехфазной системы. Мыльно-масляные псевдогели с большим содержанием воды, т. е. эмульсии второго рода могут служить интересной моделью для установления закономерностей структурообразования в сложных дисперсных системах. Исследование последних важно для решения задачи большого практического значения — достижения минимальной маслосъемкости твердой дисперсной фазы разной природы (пигментов, утяжелителей, наполнителей, ракетного топлива и т. д.) при равномерном распределении частиц и необходимой подвижности или прочности композиций, требуемых в технике. Необходимо отметить, что большинство работ описанных в литературе, выполнено на системах составленных из технически важных компонентов, которые часто весьма сложного состава с содержанием примесей, что значительно затрудняет теоретическую интерпретацию полученных экспериментальных результатов. В связи с этим представлялось целесообразным проведение исследования структурообразования и реологических свойств эмульсионной системы мыло — масло — вода на индивидуальных веществах высокой чистоты.

Задача данной работы заключалась в изучении влияния интенсивности диспергирования и времени хранения системы лаурат кальция — ксилол — вода на ее прочностно-вязкостные свойства и стабильность при отсосительно низкой концентрации мыла (до 10 г/100 мл) и относительно высоком содержании воды (выше 15 мл/100 мл).

Объекты и методы исследования

Кальциевая соль лауриновой кислоты (CaLr) в качестве структурообразующего вещества был избран нами по следующим соображениям: во-первых, кальциевые мыла являются наиболее удобными моделями для тройных систем

со значительным количеством воды вследствие их гидрофобности, в отличие от щелочных мыл, и вследствие отсутствия полимерных пространственных структур, возникающих у мыл с трехвалентным катионом [10]; во-вторых, лауриновая кислота (ЛК) занимает среднее положение в ряду алифатических кислот (от капроновой до стеариновой), которые представляют интерес при дальнейших наших исследованиях; в-третьих, кальциевые мыла являются наиболее массовыми и дешевыми, поэтому получаемые результаты могут иметь непосредственное практическое значение [1, 14].

Применялись ЛК марки «Флука» ч. д. а. и гидрат окиси кальция марки «Рэанал» ч. д. а. В качестве масляной фазы был избран ксилол, марки «Гайдуки» ч. д. а., как достаточно высококипящее вещество, практически не смешивающееся с водой и обладающее низкой вязкостью.

Олеогели для исследовательских целей обычно готовятся растворением мыла в масле [9], методом двойного обменного разложения [16] (при этом могут оставаться в системе сильно пептизирующие одновалентные мыла), или по методу, основанной на обменной адсорбции гидратированных жирных кислот [17]. Общепринятый в технике способ получения олеогелей гидратированных мыл — нейтрализация гидроокисью жирной кислоты, растворенной в масле, применялся реже т. к. получавшиеся смазки нередко давали невоспроизводимые результаты [7, 14]. Между тем, последний метод при использовании водного раствора гидроокиси отличается рядом преимуществ перед другими способами изготовления олеогелей, например: быстротой процесса, технологической простотой и возможностью проведения процесса при обычных температурах.

Мы исходили из представлений, что при образовании трехфазной системы, дисперсными фазами в которой являются одна из жидких фаз (вода) и образующаяся на границе раздела фаз твердое мыло, составляющая затем структурный каркас системы, весьма важными факторами должны быть гидродинамические параметры в процессе образования. Приготовление испытуемых систем производили следующим образом: ЛК растворяли в ксилоле, затем рассчитанное по эквивалентному соотношению гидроокись кальция суспендировали в воде и в сосудах одинакового размера и формы проводили диспергирование системы с помощью гомогенизатора типа «Миксер Унипан — 309» с применением стабилизатора напряжения. Предварительные измерения показали, что для получения воспроизводимых результатов при 2750 об/мин в наших условиях необходимо перемешивание в течение 2—3 минут. В дальнейшем время диспергирования составляло всегда 5 минут.

Во всех процессах и измерениях было осуществлено термостатирование, с точностью до $\pm 0.2^\circ\text{C}$ при температуре 25°C .

Фазовый состав системы ксилол—вода, рассчитанный по уравнению

$$\varphi_i = \frac{V_i}{V_i + V_j} \quad (1)$$

где V_i и V_j объемы компонентов, составлял во всех эмульсиях для реологических измерений соответственно $\Phi_K = 0.84$ и $\Phi_B = 0.16$.

В работе [3] было убедительно доказано, что инвариантная характеристика вязкостных свойств структурированных систем возможна только в случае дос-

тигнутого стационарного течения системы, при которой каждой скорости сдвига соответствует установившееся равновесие между процессами разрушения и восстановления структуры. Подробное изучение и сопоставление ряда упруго-вязких свойств на одном и том же объекте в приборе, рассчитанном на большой диапазон напряжений сдвига и скоростей деформации, является особенно важным [18]. В связи с этим, измерения реологических параметров исследуемых систем проводили в ротационном вискозиметре типа «Ротовиско» (фирмы Гааке) с измерительной головкой МК-500 и сосудом NV. Статор измерительного сосуда имеет термостатированный сердечник и полый цилиндр ротора входит в узкий зазор между сердечником и стенкой сосуда, тоже термостатированной с внешней стороны. Таким образом, в приборе одновременно происходит течение типа Куэтта и типа Шарля. Измерялись равновесные напряжения сдвига (τ , $\text{дин} \cdot \text{см}^{-2}$) в широком интервале градиентов скорости ($\dot{\epsilon}$, сек^{-1}) от 16.2 до 2620 сек^{-1} .

Структурно-механические свойства систем, на основании полученных кривых течения, характеризовали предельным напряжением сдвига по Бингаму (τ_B) [19], которое находили графической экстраполяцией линейного участка кривой течения предельно разрушенной в условиях опыта системы; и постоянной пластической вязкостью (η , пуаз), которую рассчитывали по уравнению

$$\eta = \frac{\tau_m - \tau_B}{\dot{\epsilon}_m} n_z \quad (2)$$

где τ_m — наибольшее напряжение при максимальной скорости сдвига — $\dot{\epsilon}_m$. Измерения проводили непосредственно после приготовления систем. Воспроизводимость результатов была удовлетворительной ± 5 —10%.

Экспериментальные результаты

Как уже отмечалось выше, при гетерофазной реакции получения структурообразующего вещества, прежде всего необходимо установить время при котором достигается равновесное состояние в системе. Было найдено, что в условиях наших опытов гомогенизация системы происходит за 2—3 минуты и дальнейшее увеличение времени диспергирования не приводит к изменениям, которые превосходили бы величины обычных погрешностей отдельных измерений.

П. А. Ребиндер в одной из основополагающих работ по реологии дисперсных систем [20] отмечал, что развитие физико-химической механики должно привести к новым путям и методам управления структурно-механическими свойствами материалов при самом генезисе этих свойств, т. е. в процессах структурообразования. С этой точки зрения, принятая нами методика приготовления эмульсии, при которой мыло, создающее основу структуры системы, образуется на поверхности капель водной эмульсии, представляет возможность изменением интенсивности диспергирующего воздействия управлять в некоторой степени, возникающими в системе микро- и макроструктурами. С повышением скорости перемешивания происходит более интенсивная массопередача, обновление поверхности раздела фаз и дробление капель воды, одновременно происходит

изменение условий образования мицелл и кристаллитов мыла и, как известно [1], чувствительные мыльные структуры тоже могут претерпевать определенные изменения. В изучаемой нами системе необходимо иметь в виду, что часть воды находится в диспергированном состоянии, что, естественно, в значительной мере должно сказываться на реологических свойствах системы [14], отличая ее от олеогелей без избытка воды.

Для проведения реологических измерений в ротационном вискозиметре, только такие системы могли приниматься в расчет, структура которых была достаточно прочной, чтобы за время испытания (в отсутствие механических воздействий) в них не происходили никакие заметные изменения. Нами было установлено, что при концентрации CaLg 5.93 г/100 мл (0.3 моль/л ЛК в ксилоле) система при комнатной температуре вполне устойчива в течение нескольких часов. Поэтому выяснение влияния скорости перемешивания на реологические параметры системы CaLg—ксилол—вода проводили при этой концентрации. Полученные кривые течения представлены на рис. 1.

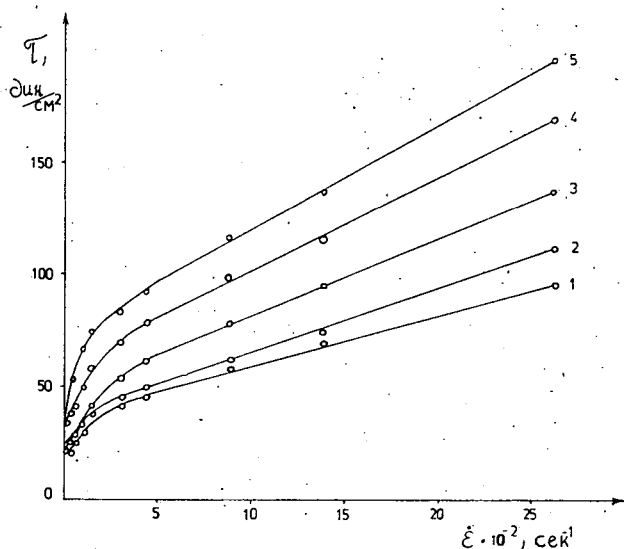


Рис. 1. Кривые течения эмульсионной системы CaLg—ксилол—вода, приготовленной при разных интенсивностях диспергирования (об/мин): 1—1250; 2—2750; 3—4250; 4—5750; 5—8750.

Кривые течения на рис. 1 представлены только нисходящей ветвью, поскольку расхождения между значениями равновесных напряжений при увеличении градиента скорости и при его снижении не превосходили величины ошибок отсчета показаний прибора. Данные рис. 1 показывают, что исследуемые образцы характеризуются кривыми течения с явно выраженными предельными напряжениями сдвига и пластическими вязкостями, характерными для обобщенных Бингамовских тел. Зависимость τ_b и η от скорости перемешивания при изготовлении эмульсии представлена на рис. 2.

При хранении мыльных псевдогелей от них может отделяться дисперсионная среда — масло. Устойчивость (коллоидная стабильность) мыльно-масляных дисперсных систем является одной из интереснейших в теоретическом отношении и весьма важных в практическом приложении проблем физико-химии [21]. Отделение масла может происходить самопроизвольно, вследствие струк-

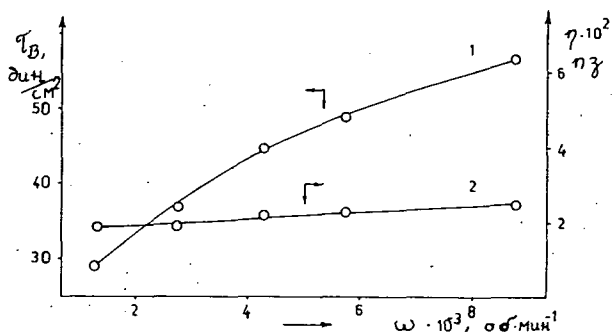


Рис. 2. Зависимость предельного напряжения сдвига (τ_B) и пластической вязкости (η) от скорости перемешивания (ω) при приготовлении эмульсионной системы: 1 — τ_B ; 2 — η .

турных изменений системы, а также ускоряться или замедляться под действием температуры, давления и др. факторов. Следовательно, для получения сведений о возникающих структурах целесообразно изучить влияние различных факторов на устойчивость систем. На рис. 3 представлены данные, показывающие кинетику выделения ксилола, происходящее самопроизвольно в эмульсионной системе с относительно низкой концентрацией CaLr 1.9 г/100 мл (0.1 моль/л ЛК в ксилоле) при составе системы $\Phi_K = 0.8$ и $\Phi_B = 0.2$.

Пластичность, как известно, является одним из наиболее важных понятий механики дисперсных систем, которое широко используется для характеристики деформационно-вязкостных свойств различных природных и технических паст

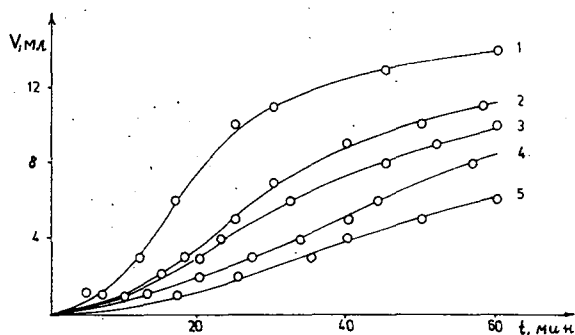


Рис. 3. Кинетика выделения ксилола из эмульсионной системы ($V_{\text{общ.}} = 40 \text{ мл}$), приготовленной при разных интенсивностях диспергирования (об/мин): 1—1250; 2—2750; 3—4250; 4—5750; 5—8750

и суспензий. М. П. Волярович [22] предложил выражать пластичность (ψ) как отношение предельного напряжения сдвига к пластической вязкости системы

$$\psi = \frac{\tau_B}{\eta} \text{сек}^{-1}. \quad (3)$$

В работе [23] было отмечено, что может наблюдаться определенная параллель между вязкостью смазки и ее стабильностью. На рис. 4 представлены данные показывающие изменения пластичности и устойчивости эмульсий (выделение масляной фазы) в зависимости от интенсивности диспергирования при приготовлении.

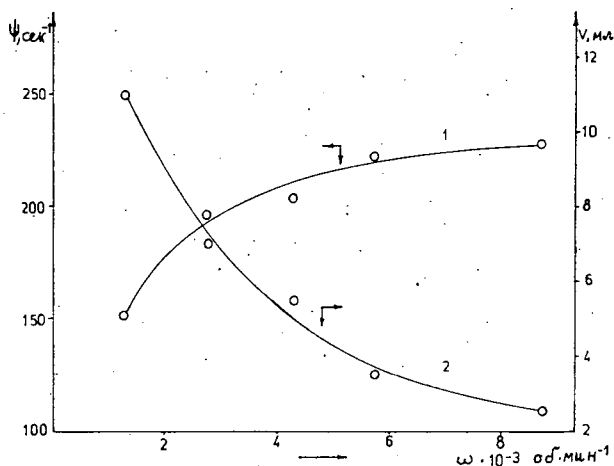


Рис. 4. Зависимость пластичности по Воляровичу (ψ) и неустойчивости эмульсионной системы, от интенсивности диспергирования: 1 — ψ ; 2 — неустойчивость (выделение ксилола за 30 мин., конц. CaLr = 1,9 г/100мл)

Для олеогелей мыл характерна ступенчатая система структурообразования [1]. Отдельные молекулы мыла связываются ионными и другими молекулярными силами в мицеллы (волокна, кристаллиты). Последние образуют частицы дисперсной фазы, которые в свою очередь, группируются, образуя первичный структурный каркас системы. При обычных условиях растворение мыла и созревание геля протекает медленно и измерения вязкости производились, например, в работе [10] через 3—5 суток, а в работе [24] на 20-й день после их приготовления. Исходя из общих представлений теории перемешивания двух взаимно не смешивающихся жидкостей [25, 26], при образовании твердой дисперсной фазы на границе раздела создаются условия для образования высокой степени дисперсности мыльной структуры. На наш взгляд, представлял интерес изучение реологических свойств системы непосредственно после приготовления с установлением кинетики развития структурно-механических свойств. Обычно принятое требование — проведение измерений в системе с установившимся равновесием, для мыльно-масляных гелей и эмульсий недостижимо, т. к. одновременно с процессом созревания (растворение, ориентация, коагуляция и т. д.)

происходит процесс старения (отделение жидких фаз, агрегирование и т. п.) [1, 16, 27]. Часть полученных нами экспериментальных данных представлена на рис. 5 и 6. В этих опытах концентрация CaLг была несколько повышена для

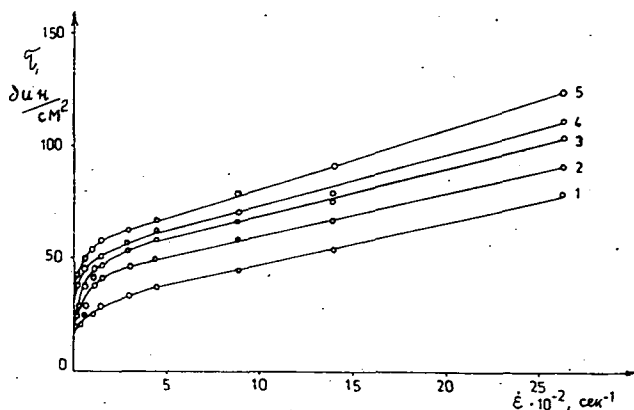


Рис. 5. Кривые течения эмульсионной системы при разных временах хранения (минут): 1—0,5; 2—10; 3—40; 4—240; 5—720.

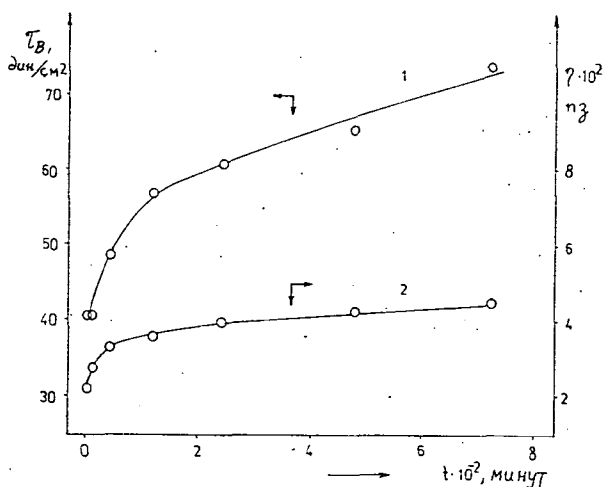


Рис. 6. Кинетика развития реологических параметров эмульсионной системы: 1— τ_B 2— η .

обеспечения необходимой устойчивости эмульсии на более длительное время, чтобы иметь возможность провести реальные реологические измерения. Концентрация CaLг составляла 7.91 г/100 мл (0.4 моль/л ЛК в ксилоле).

Обсуждение результатов

Планируя описанный выше эксперимент, мы ставили перед собой задачу изучения характерных свойств эмульсии состава CaLr —ксилол—вода, путем определения влияния механических факторов — интенсивности диспергирования и времени хранения, на реологическое поведение системы. Полученные данные должны служить первыми отправными точками в нашей попытке установления в дальнейшем связи между структурой дисперсной системы и его реологическими свойствами.

На рис. 3 представлена кинетика выделения масляной фазы из эмульсий CaLr —ксилол—вода, приготовленных при разных интенсивностях диспергирования. При изученной концентрации CaLr (1.9 г/100 мл) с увеличением интенсивности перемешивания наблюдается уменьшение скорости выделения ксилола т. е. происходит увеличение стабильности системы в отношении мыло — масло. Во всех исследованных эмульсиях вместе с этим наблюдалось одинаково быстрое выделение примерно равных количеств воды (6—7 мл из 8 мл введенных в систему). Известно, что в эмульсиях как первого, так и второго рода практически всегда наблюдается повышение стабильности с уменьшением размеров дисперсной фазы, которое может быть достигнуто механическим воздействием простого перемешивания. То обстоятельство, что независимо от интенсивности диспергирования вода выделялась сразу же после прекращения перемешивания во всех случаях в практически равном количестве, свидетельствует об отсутствии защитного слоя на поверхности капель воды в эмульсии. Следовательно, система CaLr —ксилол—вода представляет собой эмульсию второго рода (вода в масле), обладающую, однако, особыми свойствами. CaLr не образует защитного адсорбционного слоя на эмульгированной воде, об этом свидетельствует ещё один экспериментальный факт: до той концентрации CaLr в системе, пока не образовывалась достаточная прочная структура мыла во всем объеме ксилола, наблюдалось вышеописанное явление немедленного выделения воды в сплошную фазу. Следовательно, о стабилизации эмульсии в отношении отделения воды можно говорить только в условиях сплошного структурообразования в системе, препятствующей коалесценции и седиментации капелек. При любых условиях, способствующих непосредственному контакту капель эмульсии, происходит их слияние.

Увеличение стабильности системы CaLr —ксилол—вода в отношении выделения масла или, что одно и то же, коагуляции и седиментации твердой (мыльной) фазы свидетельствует о повышении дисперсности кристаллитов (волокон) CaLr с возрастанием диспергирующего воздействия во время приготовления эмульсии. Этот вывод подтверждается данными представленными на рис. 1 и 2. Из этих рисунков следует, что с увеличением скорости перемешивания при приготовлении эмульсии происходит возрастание реологических параметров τ_b и η системы, вполне устойчивой в отношении самопроизвольного отделения какой либо из фаз. Эти данные принципиально согласуются с литературными данными, поскольку увеличение предела прочности и эффективной вязкости наблюдали авторы работ [13, 21] с повышением дисперсности мыльных волокон при изменении рН среды, или состава мыл. При этом одновременно наблюдались также и повышение устойчивости систем.

Данные рис. 1 показывают, что система CaLr —ксилол—вода имеет кривые

течения весьма близкие к обобщенным Бингамовским телам. Постоянная пластическая вязкость устанавливается уже при градиентах скорости превышающих 300 сек^{-1} . Ньютоновская вязкость полностью разрушенной структуры не достигалась в условиях наших опытов $\dot{\epsilon}_m = 2620 \text{ сек}^{-1}$. Эмульсионная система при данной концентрации (5.93 г/100 мл) при фазовом составе $\Phi_k = 0.84$ и $\Phi_v = 0.16$ обладает предельными напряжениями сдвига в пределах от 29 до 57 дин·см⁻² и пластическими вязкостями от 0.019 до 0.025 пз в зависимости от интенсивности диспергирования при приготовлении в пределах от 1250 до 8750 об/мин. Из результата, что τ_v возрастает примерно в 2 раза и при этом η только на 1/3, можно сделать вывод о более значительном увеличении числа элементов, обуславливающих прочность системы, чем элементов обуславливающих вязкость при увеличении интенсивности диспергирования. Ещё Лоуренс [28] показал, что мицеллы мыла в масле имеют нитевидную форму, причем углеводородные цепи обращены наружу. Сплошное структурообразование в системе вызывается коагуляционным сцеплением кристаллитов (мицелл) мыла в масле. Из полученных нами экспериментальных данных следует, что с повышением диспергирующего воздействия, как уже отмечалось выше, растет дисперсность и увеличивается число коагуляционных контактов частиц, повидимому, обеих дисперсных фаз. Эти связи ответственны, в первую очередь, за прочность (τ_v) возникающей структуры. Пластическая вязкость может обуславливаться разными факторами, вероятно, вязкостью среды, сольватационными взаимодействиями и силами связывающими осколки структуры, составляющими элементы течения. На основании полученных нами экспериментальных данных можно отметить, что не столь значительные изменения η с увеличением диспергирующего воздействия свидетельствуют, что η обуславливается силами, зависящими в основном от природы и взаимодействия компонентов, составляющих систему.

Устойчивость эмульсии в отношении отделения масляной фазы, как это следует из рис. 4, хорошо коррелирует с величинами пластичности по Волярovichу. Полученные данные ещё не позволяют достаточно обосновано судить о причинах наблюдаемого совпадения.

Представленные на рис. 5 нисходящие ветви кривых течения показывают, что характер течения частично разрушенной эмульсии CaLr—ксилол—вода (конц. CaLr = 7.91 г/100 мл) с увеличением времени хранения не меняется. Однако, необходимо отметить, что степень разрушения структуры во время измерений тем значительней, чем больше было время созревания эмульсии до опыта. Проведение анализа изменений, происходящих при постепенном разрушении структуры, станет возможным только при получении данных с меньшими градиентами скорости.

Из данных рис. 6 следует, что как τ_v , так и η растут со временем хранения за 12 часов примерно в 2 раза. Однако, можно отметить разный характер происходящих изменений. В случае предельного напряжения сдвига, после первоначального подъема за 2 часа на 1/3, происходит дальнейшее монотонное возрастание величины τ_v . В случае же пластической вязкости, наблюдается более резкое возрастание — на 1/2 за 40 минут и затем идет медленный рост величины η . Эти данные могут быть также истолкованы с описанных выше позиций. Со временем, тепловое движение в системе, вследствие стремления к энергетически наиболее выгодной структуре, образует все большее количество коагуляционных связей. Возможность образования новых контактов постепенно

снижается, вернее, уменьшается скорость их возникновения. Это обстоятельство отражается ходом кривой 1 рис. 6. Силы взаимодействия, обуславливающие величину η , приходят, по-видимому, довольно быстро к равновесному состоянию и наблюдающийся в дальнейшем медленный рост η может объясняться возрастанием размеров и «жесткости» элементов течения частично разрушенной структуры системы, вследствие возросших сил коагуляционных контактов. Подобные явления отмечены в работе [29] для концентрированных суспензий в органических растворителях.

Таким образом, полученные экспериментальные данные позволили нам сделать некоторые предположения относительно механизма возникновения и природы отдельных элементов структуры. Поведение исследованной эмульсионной системы в целом, напоминает свойства олеогелей гидратированных мыл в жидких углеводородах, однако, капельки воды, как составные части структуры, обуславливают наличие некоторых особенностей. Так, например, по нашим предварительным наблюдениям, в соответствии с литературными данными [4], не наблюдается тиксотропное восстановление структуры после разрушения. Это может являться следствием отсутствия защитного адсорбционно-солеватого слоя на поверхности капелек воды.

Характер кривых течения эмульсионных систем позволил нам рассмотреть не только эффективную вязкость постепенно разрушаемой структуры, а отдельные реологические составляющие элементы эффективно измеряемых экспериментальных величин. Такой подход позволил нам также попытаться представить механизм возникновения прочностных и вязкостных составляющих структуры в эмульсионной системе CaLg—ксилол—вода. Вполне естественно, что высказанные предположения требуют дальнейшего экспериментального подтверждения и уточнения.

* * *

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность профессору А. И. Юрженко и доценту Ф. Санто за внимание к их работе.

Литература

- [1] Силицын, В. В.: Подбор и применение пластичных смазок, Изд. Химия, Москва. (1969).
- [2] Силицын, В. В.: Зарубежные пластичные смазки, Гостоптехиздат, Москва. (1963).
- [3] Сегалова, Е. Е., П. А. Ребиндер: Коллоидн. ж. 10, 223 (1948).
- [4] Vámos, E., Mózes Gy., Fehérvári A.: Magy. Kém. Lapja 22, 435 (1967).
- [5] Белугина, Г. В., В. В. Константинова, О. Мирза-абдуллаева, С. Х. Закиева, П. А. Ребиндер: Коллоидн. ж. 32, 177 (1970).
- [6] Lawrence, A. C.: J. Inst. Petrol. Technol. 24, 174, (1938).
- [7] Трапезников, А. А., Е. М. Шлосберг: Коллоидн. ж. 8, 421 (1946).
- [8] Vámos, E., Liebl X.: Magy. Kém. Lapja 23, 694 (1968).
- [9] Трапезников, А. А., С. Х. Закиева: Коллоидн. ж. 8, 429 (1946).
- [10] Трапезников, А. А., Г. В. Белугина: Докл. АН СССР 94, 97 (1954).
- [11] Солнышкин, В. И.: Коллоидн. ж. 17, 46 (1955).
- [12] Солнышкин, В. И.: Коллоидн. ж. 19, 736 (1957).
- [13] Силицын, В. В., Ю. Л. Ишук, Б. Н. Карпинин: Коллоидн. ж. 27, 264 (1965).
- [14] Freund, M., Helzler L., Pallay I., Vámos E.: Ásványolajipar IV. Kenőanyagok, parafin, bitumen. Nehézipari Könyvkiadó, Budapest. 1953.
- [15] Вольфензон, И. И.: Коллоидн. ж. 27, 8 (1965).
- [16] Белугина, Г. В., В. В. Константинова, С. Х. Закиева, П. А. Ребиндер: Докл. АН СССР 132, 380 (1960).

- [17] Трапезников, А. А.: Докл. АН СССР 47, 349 (1945).
- [18] Трапезников, А. А., В. А. Федотова: Докл. АН СССР 81, 1101 (1951).
- [19] Bingham, E. C.: Fluidity and Plasticity, New York. (1922).
- [20] Михайлов, Н. В., П. А. Ребиндер: Коллоидн. ж. 17, 107 (1955).
- [21] Синицын, В. В., К. И. Климов, Е. В. Алеева: Коллоидн. ж. 22, 469 (1960).
- [22] Волярович, М. П.: Тр. Ин-та прикл. минералогии (1934).
- [23] Трапезников, А. А., С. Х. Закиева: Докл. АН СССР 73, (1950).
- [24] Федотова, В. А., А. А. Трапезников: Докл. АН СССР 120, 130 (1958).
- [25] Павлушенко, И. С., А. В. Янишевский: Ж. прикл. химии 32, 1495 (1959).
- [26] Белугина, Г. В., С. Х. Закиева, П. А. Ребиндер, А. Б. Таубман: Докл. АН СССР 126, 318 (1959).
- [27] Lawrence, A. C.: Trans. Far. Soc. 34, 660 (1938).
- [28] Гончаренко, Г. К., А. П. Готлинская: Ж. прикл. химии 40, 594 (1967).
- [29] Sümegi, M., Balázs J., Szántó F.: Magy. Kém. Folyóirat 76, 660 (1970).

INVESTIGATION OF THE STRUCTURE AND RHEOLOGICAL CHARACTERISTICS OF MULTICOMPONENT EMULSION SYSTEMS

INTENSITY OF DISPERSION AND EFFECT OF STANDING-TIME OF THE EMULSION FORMED FROM CALCIUMLAURATE—XYLENE—WATER SYSTEMS ON THE RHEOLOGICAL CHARACTERISTICS

J. Andor and J. Balázs

Rheological characteristics of calciumlaurate—xylene—water systems produced by different dispersion intensity and with different standing times were investigated by rotational viscosimetry. With increasing degree of dispersion, the stability and rheological characteristics increase, too. We found, that the water in the emulsion is stabilized only *via* the structure formation of the calcium laurate in the system, because the adsorption layer developed on the surface of water-drops is not sufficient for the stabilization. On the basis of the experimental results obtained it seems very probable that, while the yield value mainly depends on the degree of dispersion of the structure-forming components, the plastic viscosity is essentially determined by the chemical composition of the components and their interactions.

АНАЛИЗ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ И ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ КРИВЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО РАЗМЕРУ ЧАСТИЦ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ГРАНУЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

И. АНДОР

Институт общей и физической химии университета им. Аттилы Йожефа, Сегед*

(Поступило в редакцию 22 декабря 1972 г.)

Расчет весового и числового распределения полимерных частиц по размеру в модельных полидисперсных системах показал неприемлемость среднечисленных величин для расчета истинной поверхности системы. Наиболее однозначно характеризует эффективность стабилизации полимеризующейся эмульсии, из числа рассмотренных величин, поверхность образовавшихся полимерных гранул или средний диаметр дисперсии, рассчитанный по поверхности всех фракций. Этот вывод подтверждает анализ большого числа дифференциальных кривых распределения полистирольных частиц по размеру, полученных при разных концентрациях и степенях нейтрализации полиметакриловой кислоты в качестве диспергатора.

Свойства многих изделий, изготавливаемых из гранульных полимеров, в значительной мере зависят от дисперсного состава частиц. Во многих других случаях применения гранульных полимеров, например, в качестве ионообменников, красок или электрографических порошков, они используются непосредственно в исходном виде. Поэтому к особенностям гранульного метода полимеризации относится необходимость получения продукта с определенным и, как возможно, наиболее узким гранулометрическим составом. Неудивительно поэтому, что большинство исследователей уделяет значительное внимание определению влияния различных факторов на гранулометрическое распределение образующихся полимерных частиц [1—5].

В работах [6—8] было убедительно показано, что для оценки устойчивости эмульсий или стабилизирующего действия диспергаторов, необходимо иметь сведения о распределении капель по размеру. Для полимеризующихся эмульсий это положение, естественно, сохраняет свою силу. Находится распределение частиц по размеру на основании деисперсионного анализа гранул, который наиболее просто может быть осуществлен с помощью набора сит или микроскопически. Возможно проведение и седиментационного анализа, однако, вследствие относительной сложности метода, последний не нашел широкого применения в практике гранульной полимеризации.

В работе Гершпахера [9] детально рассмотрены различные методы построения кривых распределения гранул по размеру и возможности приме-

* Экспериментальная часть работы выполнена на кафедре физико-химии полимеров Одесского госуниверситета с участием А. Э. Шамраковой

ния разных особых точек и отрезков этих кривых в качестве характеристики стабилизации полимеризующейся эмульсии. Кремневым и Соскиным [10] было показано, что наиболее правильными критериями условий стабилизации при рассмотрении полидисперсных эмульсионных систем могут служить величины связанные с общей поверхностью раздела фаз в стабильной эмульсии. На основании полученных экспериментальных данных нами был предложен метод характеристики эффективности стабилизации эмульсии в процессе гранульной полимеризации по величине поверхности полимерных гранул, образовавшихся из единицы объема мономера в данных условиях диспергирования и стабилизации [11].

Вопрос методики расчета среднего диаметра и поверхности гранул является весьма существенным. При разных степенях полидисперсности гранул и различного характера распределения по размеру, ошибки, возникающие в результате недостаточного учета этих факторов, могут быть очень значительны. Задачи данной работы заключаются в изыскании параметров наиболее достоверно и полно характеризующих полидисперсную систему частиц, образующихся при гранульной полимеризации. С этой целью были рассмотрены математические модели дисперсных систем и большое число дифференциальных кривых распределения по размеру полимерных частиц, полученных в гранульных полимеризациях стирола при различных условиях стабилизации в присутствии полиметакриловой кислоты в качестве диспергатора.

Расчет весового и числового распределения модельной полимерной дисперсии

Бромберг [7] показал, что при прямолинейной зависимости нарастания поверхности раздела фаз эмульсии, например, от концентрации эмульгатора, угловой коэффициент функции, рассчитанный по среднечисленному диаметру каплей, примерно в 3, 4 раза больше углового коэффициента прямой, найденной по суммированию поверхности фракций. С целью установления ошибок, к которым приводит применение среднечисленного диаметра гранул при определении поверхности, мы провели расчет весового и числового распределения модельной дисперсии.

Вариант 1. Симметричное распределение по размеру. Принимаем весовое распределение частиц по размеру известным и общий вес дисперсии равным 100 г. При предположении, что рассматриваются гранулы полистирола правильной формы ($\gamma = 1.05 \text{ г/см}^3$), нетрудно рассчитать числовое распределение частиц. Если $m_i = 4/3\pi r_i^3 \gamma$, где m_i — вес одной частицы данной фракции в граммах, r_i — радиус частицы в сантиметрах, то общее число частиц в данной фракции $n_i = p_i/m_i$, где p_i — общий вес частиц i -той фракции в граммах. Исходные и рассчитанные величины модельной дисперсии представлены в таблице I. Средний диаметр по поверхности находим по уравнению [11]:

$$\bar{d}_s = \frac{\sum p_i}{\sum \frac{p_i}{d_i}} \quad (1)$$

Таблица I

Данные модельной полистирольной дисперсии сферических частиц с симметричным распределением по размеру, где r_i — средний радиус частиц i -той фракции и $N_i = \frac{n_i}{\Sigma n_i} \cdot 100$

Дано:	r_1	r_2	r_3	r_4	r_5	
	0.01	0.02	0.05	0.1	0.2	
	p_1	p_2	p_3	p_4	p_5	$\Sigma p_i = 100\%$
	5	20	50	20	5	
Рассчи- тано:	n_1	n_2	n_3	n_4	n_5	
	$1.13 \cdot 10^6$	$5.67 \cdot 10^5$	$9.05 \cdot 10^4$	$4.53 \cdot 10^3$	$1.42 \cdot 10^2$	
	N_1	N_2	N_3	N_4	N_5	$\Sigma N_i = 100\%$
	63.05	31.63	5.05	0.25	0.02	

Среднечисленный диаметр дисперсии рассчитывается по формуле [7]:

$$\bar{d}_n = \frac{\Sigma d_i N_i}{\Sigma N_i} \quad (2)$$

Общая поверхность дисперсии рассчитывается:

$$S = \Sigma S_i = \frac{6}{\gamma} \Sigma \frac{p_i}{d_i} \quad (3)$$

Поверхность полидисперсной смеси частиц может быть выражена через средний диаметр:

$$S = \frac{6m}{\gamma \bar{d}}, \quad (4)$$

где m — масса гранул и \bar{d} — средний диаметр (\bar{d}_s или \bar{d}_n).

Рассчитанные таким образом средние диаметры и поверхность модельной дисперсии составляют: $\bar{d}_s = 0.0734$ см, $\bar{d}_n = 0.0309$ см и $S_n = 1.859 \cdot 10^4$ см². Поверхность дисперсии, определенная по суммированию поверхностей отдельных фракций или, что равноценно, по \bar{d}_s равна $7.766 \cdot 10^3$ см². Таким образом видно, что истинное значение поверхности данной модельной дисперсии меньше рассчитанной по среднечисленному диаметру примерно в 2.4 раза. Экспериментально полученные дифференциальные кривые распределения полимерных частиц по размеру не являются симметричными, т. е. не могут быть представлены Гауссовой функцией распределения. Из этого положения следует, что невозможно простое математическое описание дисперсного состава или проведение расчета поверхности. Необходимо определить, не приводит ли применение среднечисленных величин к систематической ошибке, которая могла бы быть легко устранена введением соответствующего поправочного коэффициента

Таблица II

Данные модельной полистирольной дисперсии сферических частиц с несимметричным распределением по размеру

Дано:	r_1	r_2	r_3	r_4	r_5	
	0.005	0.01	0.02	0.05	0.1	
	p_1	p_2	p_3	p_4	p_5	$\Sigma p_i = 100 \text{ г.}$
	5	10	20	50	15	
Рассчи- тано:	n_1	n_2	n_3	n_4	n_5	
	$9.05 \cdot 10^6$	$2.26 \cdot 10^6$	$5.67 \cdot 10^5$	$9.05 \cdot 10^4$	$3.39 \cdot 10^3$	
	N_1	N_2	N_3	N_4	N_5	$\Sigma N_i = 100.$
	75.60	18.88	4.73	0.75	0.04	

С этой целью рассмотрим модельную систему подобную предыдущей, но с несимметричным распределением частиц по размеру.

Вариант 2. Несимметричное распределение по размеру. Исходные и рассчитанные величины модельной дисперсии такого характера представлены в таблице II.

Рассчитанные средние диаметры и поверхность выше представленной дисперсии составляют: $\bar{d}_n = 0.0141 \text{ см}$ и $S_n = 4.04 \cdot 10^4 \text{ см}^2$; $\bar{d}_s = 0.0482 \text{ см}$ и $S = 1.18 \cdot 10^4 \text{ см}^2$.

Полученные таким образом величины отличаются друг от друга примерно в 3,4 раза. При рассмотрении других вариантов распределения гранул по размеру мы получали расхождения, в основном, от 2 до 5 раз превышающих истинные значения поверхности.

Таким образом, анализ модельных систем показывает, что применение среднечисленных величин для характеристики среднего диаметра или поверхности гранул приводит к получению неверных, заниженных для размеров частиц и завышенных для поверхностей, результатов. Ошибки, возникающие при этом, не носят систематический характер и при серийных сравнивающих экспериментах могут служить причиной ошибочных заключений.

Необходимо обратить внимание еще на одно немаловажное обстоятельство. При микроскопическом анализе размеров, например, в варианте 1. модельной дисперсии, среди 100 частиц находится всего 5 частиц фракции основного размера, на долю которого приходится 50% всей массы дисперсии. Если учесть, что при подобных определениях ошибка составляет не менее 5%, то основная фракция дисперсии, имеющая наибольшее значение во многих видах практического применения, при микроскопическом анализе может быть вовсе и не обнаружена. Приведенные данные достаточно убедительно показывают ограниченность метода микроскопического анализа для определения полидисперсности гранул и неприемлемость среднечисленных величин для расчета их поверхности. Ввиду того, что размеры полимерных гранул в большинстве случаев находятся в пределах 0.01—0.5 см, наиболее надежные данные могут быть

получены с применением ситового анализа. Ошибки при этом методе не превышают 3—5% [1, 12].

Для суждения о том, какая из величин, находимых на основании дисперсионного анализа, является наиболее подходящей для характеристики эффективности стабилизации полимеризующейся эмульсии из числа применяемых на практике и предложенных ранее нами [11], необходимо проведение экспериментальной проверки.

Анализ экспериментальных дифференциальных кривых распределения полимерных частиц по размеру

В работе [11] было показано, на примере анализа гранульного полиметилметакрилата, полученного в присутствии поливинилового спирта, что дифференциальные кривые распределения частиц по размеру могут значительно различаться при неизменных условиях стабилизации в процессе гранульной полимеризации. Аналогичное явление наблюдается и в системе стирол — полиметакриловая кислота (ПМАК). На рис. 1 представлены в качестве примера три дифференциальных кривых распределения по размеру полистирольных гранул,

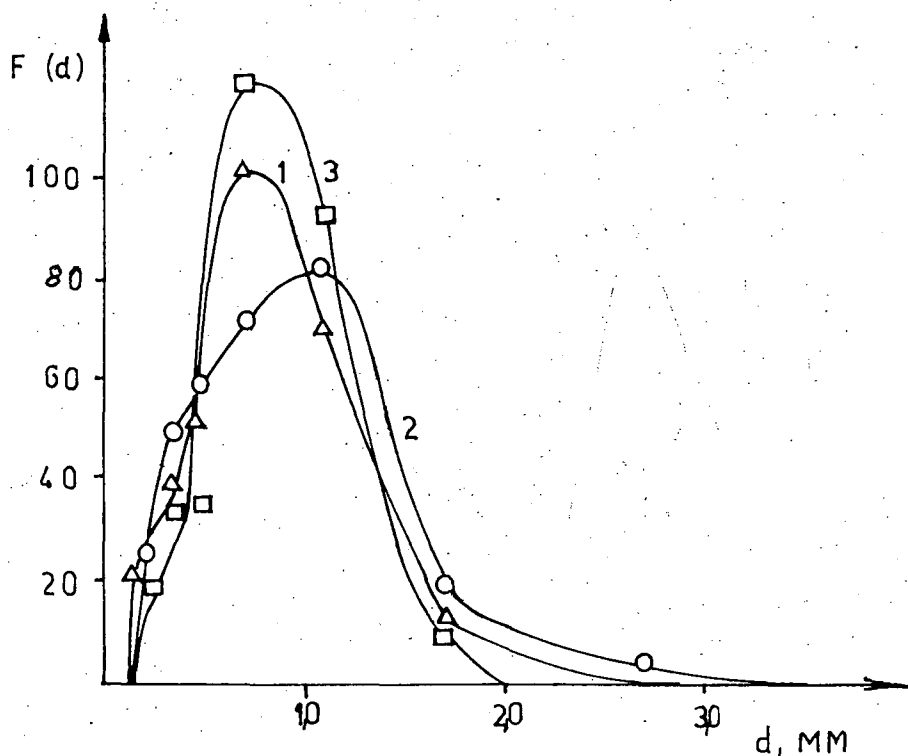


Рис. 1. Дифференциальные кривые распределения полистирольных гранул по размеру для параллельных опытов (СПМАК = 2.0 г/дл).

полученных в параллельных опытах. Интересной особенностью приведенных кривых распределения по размеру является то обстоятельство, что они соответствуют трем дисперсиям, практически не отличающимся по своим показателям: выход полимера $-97 \pm 1\%$, $\bar{d}_s = 0.077 \pm 0.002$ см, $S_0 = 65 \pm 1$ см². Очевидно, распределение частиц по размеру является наиболее трудно воспроизводимой характеристикой гранульной полимеризации. Поэтому при рассмотрении влияния различных факторов на дисперсный состав гранульных полимеров только при наличии необходимого количества параллельных опытов можно сделать обоснованные заключения. В дальнейшем мы приводим только усредненные данные не менее чем пяти опытов, проведенных со строгим соблюдением постоянства условий реакции. На рис. 2 и 3 представлено гранулометрическое распределение полистирольных частиц, полученных при разных концентрациях водного раствора ПМАК и ее частично нейтрализованного раствора ($\alpha=0.3$). Данные рис. 2 и 3 соответствуют экспериментально многократно проверенным на разных системах и общепринятым представлениям об уменьшении интервала, размеров частиц и обострении пиков дифференциальных кривых распределения гранул по размеру с повышением концентрации применяемых диспергаторов [1, 3, 9, 13].

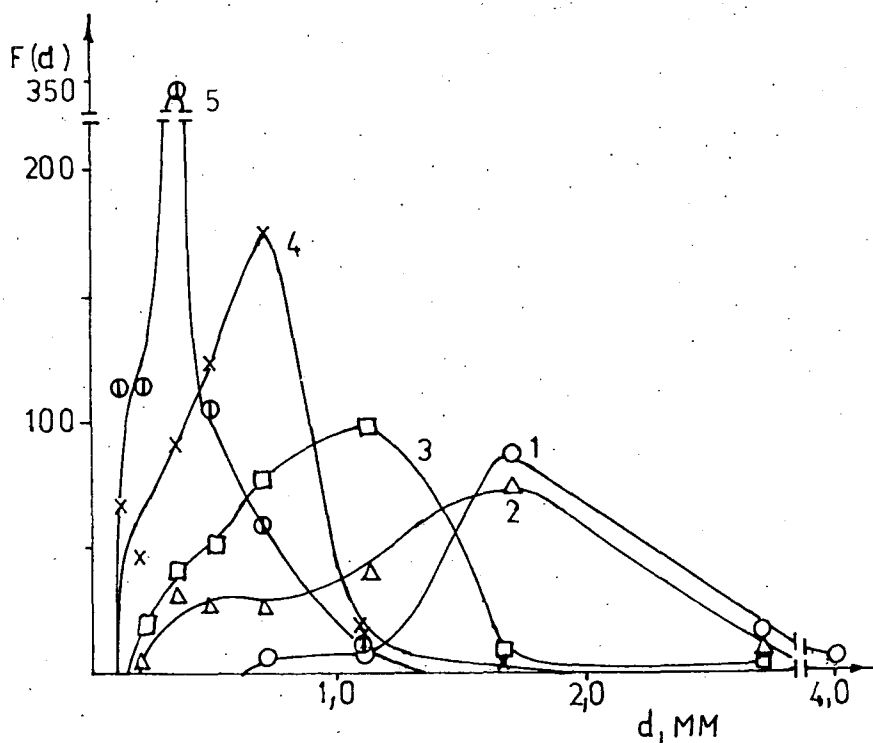


Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения полистирольных гранул по размеру, образовавшихся в присутствии растворов ПМАК различной концентрации (г/дл): 1 — 1.0; 2 — 1.5; 3 — 2.0; 4 — 3.0; 5 — 4.0.

Количественно дисперсный состав частиц полидисперсной смеси может характеризоваться величинами:

1. коэффициентом полидисперсности — $Kg = \bar{d}_{\text{макс}}/\bar{d}_{\text{мин}}$;
2. шириной распределения — $E = \bar{d}_{\text{макс}} - \bar{d}_{\text{мин}}$;
3. максимумом функции распределения — $F(d) = \frac{p_i}{\Delta d_i}$;

4. защищенной поверхностью — S_0 и средним диаметром гранул по поверхности — \bar{d}_s согласно работы [11];

5. наиболее вероятным средним размером — D_m согласно работы [1]. На практике иногда применяются и другие, произвольно выбранные величины [9], не имеющие научно обоснованного значения. В таблице III представлены значения характеристических величин полимерных дисперсий, кривые распределения которых приведены на рис. 2 и 3. (Цифровые обозначения систем на рис. 2, 3 и 4 а также таблицы III. совпадают.)

Повышение эффективности стабилизации полимеризующейся эмульсии выражается в возрастании доли высокодисперсных фракций в смеси полимерных гранул [1]. Из сопоставления данных рис. 2, 3 и таблицы III следует, что обычно применяемые характеристические величины не отражают количественных изменений, происходящих внутри фракций дисперсии, за исключением величины максимума функции распределения. Эти изменения отражаются в достаточной мере только в величинах S_0 и \bar{d}_s . Так, например, при сравнении данных систем №№ 1 и 2, а также 9 и 10 по рис. 2, 3 и таблице III очевидно, что повышение

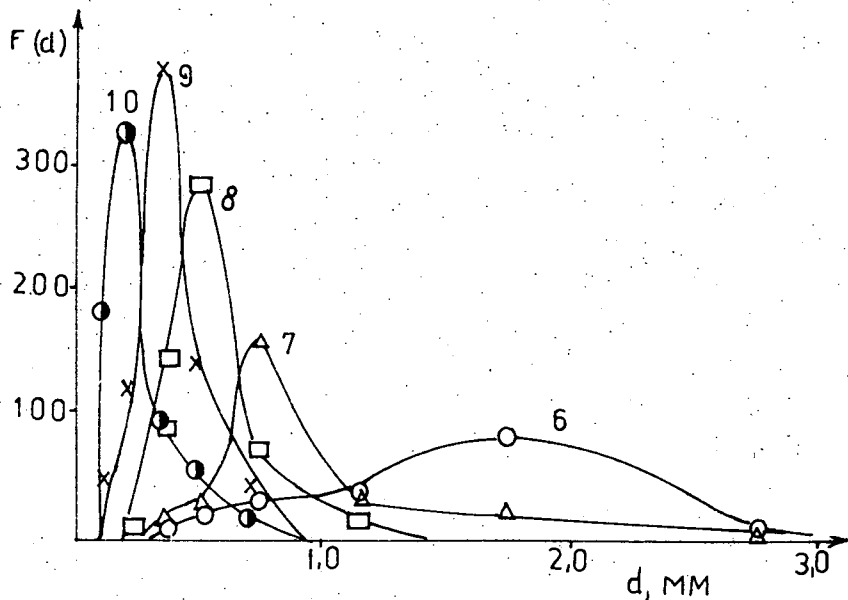


Рис. 3. Дифференциальные кривые распределения полистирольных гранул по размеру, образовавшихся в присутствии частично нейтрализованного раствора ПМАК ($\alpha = 0.3$) различных концентраций (г/дл): 6—0.25; 7—0.5; 8—1.0; 9—1.5; 10—2.0.

Таблица III

Характеристические величины дисперсного состава полистирольных гранул

№	$C_{\text{ПМАК}}$ г/дл	α	K_{θ}	E , мм	$F(d)$ макс.	$S_{0,1}$ см ²	d_z , мм	D_m , мм
1.	1.0	—	6.9	4.28	88	27	1.87	1.70
2.	1.5	—	12.3	2.48	75	46	1.10	1.70
3.	2.0	—	12.3	2.48	99	64	0.79	1.12
4.	3.0	—	14.2	1.58	176	100	0.50	0.72
5.	4.0	—	9.4	1.00	340	145	0.34	0.36
6.	0.25	0.3	7.5	2.34	85	40	1.27	1.70
7.	0.5	0.3	7.5	2.34	164	55	0.93	0.72
8.	1.0	0.3	5.1	0.90	290	97	0.52	0.50
9.	1.5	0.3	6.0	0.60	380	145	0.35	0.36
10.	2.0	0.3	6.0	0.60	330	175	0.29	0.22
11.	1.0	0.15	11.1	3.64	98	41	1.23	1.12
12.	1.0	0.45	7.7	1.48	236	100	0.50	0.50
13.	1.0	0.6	33.3	3.88	92	61	0.82	0.72

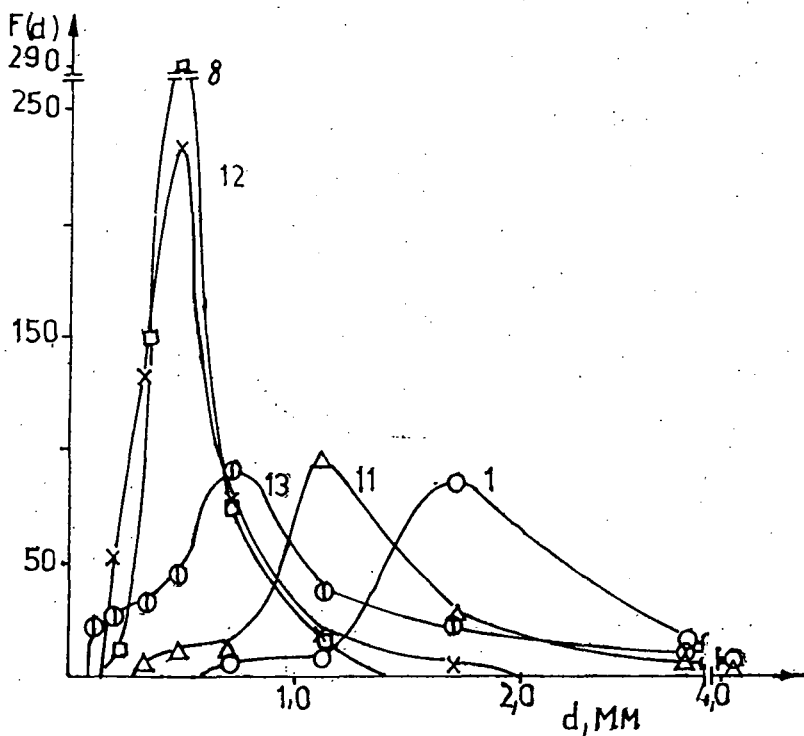


Рис. 4. Дифференциальные кривые распределения полистирольных гранул по размеру, образовавшихся в присутствии ПМАК различной степени нейтрализации ($C_{\text{ПМАК}} = 1.0$ г/дл)
 1 — $\alpha = 0$; 11 — $\alpha = 0.15$; 8 — $\alpha = 0.3$; 12 — $\alpha = 0.45$; 13 — $\alpha = 0.6$.

эффективности стабилизации не всегда сопровождается смещением в сторону меньших размеров или обострением пиков кривых распределения гранул по размеру.

При сопоставлении данных дисперсии №№ 1 и 6 становится ясным, насколько противоречивые заключения можно сделать относительно эффективности стабилизации, основываясь на разных характеристических величинах этих дисперсий, между тем, как внешний вид гранул и лучшая воспроизводимость результатов явно указывают на лучшую стабилизацию в условиях проведения полимеризации системы №6.

Влияние степени нейтрализации ПМАК на дисперсный состав полимерных гранул представлено на рис. 4 и в таблице III (№№ 1, 8 и 11—13). Как данные рис. 4, так и все характеристические величины, приведенные в таблице III, показывают оптимальный дисперсный состав гранул при частичной нейтрализации ПМАК, применяемой в качестве диспергатора. Исключение составляет только величина K_g , которая при $\alpha = 0$ несколько меньше, чем при $\alpha = 0.45$.

Приведенные данные подтверждают представления о наличии области частичной нейтрализации ПМАК, при которой стабилизация мономерно-полимерной эмульсии наилучшая [14]. С повышением эффективности стабилизации полимеризующейся эмульсии в большинстве случаев уменьшается ширина распределения и повышается значение максимума функции распределения гранул по размеру. Однако, эти величины так же, как и коэффициент полидисперсности, не характеризуют достаточно однозначно эффективность стабилизации полимеризующейся эмульсии, которые согласовались бы со всеми другими показателями стабилизации: внешним видом (сферичность) и чистотой продукта, выходом полимера в гранулах и воспроизводимостью результатов. Таким образом, полагаем, что анализ модельных дисперсий и представленные экспериментальные данные достаточно убедительно подтверждают правомерность применения величины защищенной поверхности полимерных гранул в качестве критерия эффективности стабилизации полимеризующихся эмульсий.

* * *

Выражаю искреннюю благодарность проф. А. И. Юрженко за внимание и ценную помощь оказанную при выполнении работы.

Литература

- [1] Lutz, E.: Dokt.-Diss. ETH, Juris Verl. Zürich (1957).
- [2] Winslow, F. H., Matreyek: Ind Engng. Chem. **43**, 1108 (1951).
- [3] Милицкова, Е. А.: Пласт. массы № 8, **6**, (1961).
- [4] Котляр, И. Б., Е. П. Шварев, Н. М. Чернышева: Ж. прикладн. химии **39**, 642 (1966).
- [5] Безуглый, В. Д., Д. Е. Браславская: Хим. промышл. №3, 182 (1954).
- [6] Адам, Н. К.: Физика и химия поверхностей, Гостехиздат, М. Л. (1947).
- [7] Бромберг, А. В.: Коллоидн. ж. **8**, 117 (1946).
- [8] Кремнев, Л. Я., А. И. Перельгина: Коллоидн. ж. **20**, 174 (1958).
- [9] Gerspacher, P.: Dokt.-Diss. ETH, Juris Verl. Zürich (1963).
- [10] Кремнев, Л. Я., С. А. Соскин: Коллоидн. ж. **9**, 269 (1947).
- [11] Юрженко, А. И., И. А. Андор, Н. Н. Зялу: Коллоидн. ж. **30**, 455 (1968).
- [12] Ган Ф.: Дисперсионный анализ, Госхимиздат, Москва (1940).
- [13] Trommsdorff, E., C. E. Schildknecht: High Polymers vol. 10, Intersci. Publ. New York, London (1956).
- [14] Юрженко А. И., И. А. Андор: Коллоидн. ж. **32**, 130 (1970).

ANALYSIS OF MATHEMATICAL MODEL AND DIFFERENTIAL DISTRIBUTION CURVES OF PARTICLES FORMED IN SUSPENSION POLYMERIZATION

J. Andor

Calculating the mean values and weighed mean values of particle size in model polydisperse systems, the results showed that the mean values are not suitable for the determination of the surface size of polydisperse systems. Among the investigated parameters, the effectivity of stabilization in polymerizing emulsions is characterized mainly by the surface area of the formed polymer particles or the mean value of dispersion which is calculated from the surface area of the total fractions. This conclusion is supported by the analysis of many differential distribution curves of polystyrene particles, produced at different concentrations and neutralization grades of polymethacrylic acid as dispersing agent.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ХИМИЯ 1,2-ДИНИТРОАЛКЕНОВ И 1,4-ДИНИТРОДИЕНОВ

Э. С. ЛИПИНА, В. В. ПЕРЕКАЛИН

Кафедра органической химии Ленинградского государственного педагогического
института им. А. И. Герцена

(Поступило в редакцию 20 января 1973 г.)

Найден окислительный метод образования двойной связи окислением солей 1,2-динитроалканов и 1,4-динитро-2-алкенов, позволивший синтезировать серию 1,2-динитроалкенов и 1,4-динитро-1,3-диенов. Строение солей определяет их способность к окислению. Отсутствие сопряжения между нитроанионными группами, например вследствие пространственных эффектов, является причиной инертности солей к окислению. Положение длинноволнового максимума в УФ-спектре служит экспериментальным критерием их активности к окислению.

Пространственное строение 1,4-динитро-1,3-диенов и новых 1,2-динитроалкенов установлено методами ИК- и УФ-спектроскопии и дипольных моментов. Некоторые из этих соединений разделены на два ряда способных к взаимным превращениям геометрических изомеров.

Методом ИК-спектроскопии и расчетом электронной структуры методом МО (по Хюккелю и ССП-ППП) показано, что 1,4-динитродienes и особенно 1,2-динитроалкены имеют электрофильную малополяризованную связь, объясняющую их активность в нуклеофильных реакциях, причем вторые образуют продукты замещения, а первые в зависимости от строения — продукты присоединения и замещения.

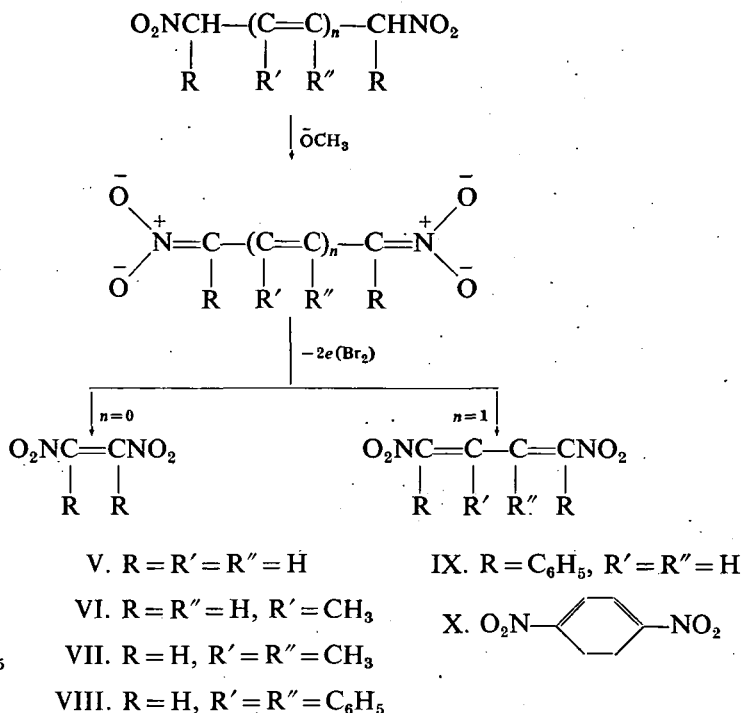
Нитрогруппы, дезактивируя диеновую систему в классическом диеновом синтезе, обуславливают способность динитродienes образовывать продукты циклоприсоединения с нуклеофильными алкенами, т.е. активность в реакциях диенового синтеза с «обращенным» электронным характером.

Динитроалкены и динитродienes привлекли наше внимание перспективой использования их в качестве интересных объектов для изучения некоторых теоретических проблем органической химии, а именно: 1. соотношения реакций нуклеофильного присоединения-замещения в зависимости от электронного и пространственного строения непредельных динитросоединений, 2. механизма реакций диенового синтеза с обращенным электронным характером, 3. условий и путей реагирования динитроалкенов в возбужденном состоянии с целью осуществления их реакций четырехцентровой синхронной циклодимеризации и линейной полимеризации.

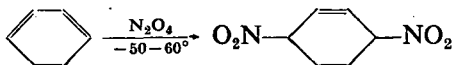
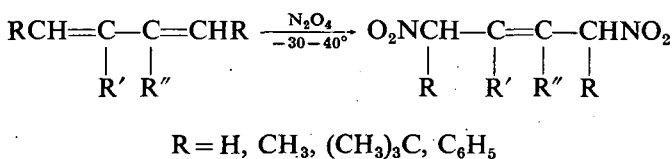
Первое затруднение, возникшее на пути достижения намеченных целей заключалось в отсутствии общих методов синтеза 1,2-динитроалкенов и 1,4-динитро-1,3-диенов.

Нами был найден метод окислительного образования двойной связи, приведший к синтезу названных непредельных динитросоединений [1]. Этот метод заключался в окислении дианионов солей 1,2-динитроалканов и 1,4-динитро-2-алкенов. Подобная реакция как метод образования двойной связи в алифати-

ческом ряду была использована лишь при синтезе гексацианбутадиена; известно также краткое упоминание об образовании «капель тетранитроэтилена» в результате электролитического окисления соли тетранитроэтана [2].



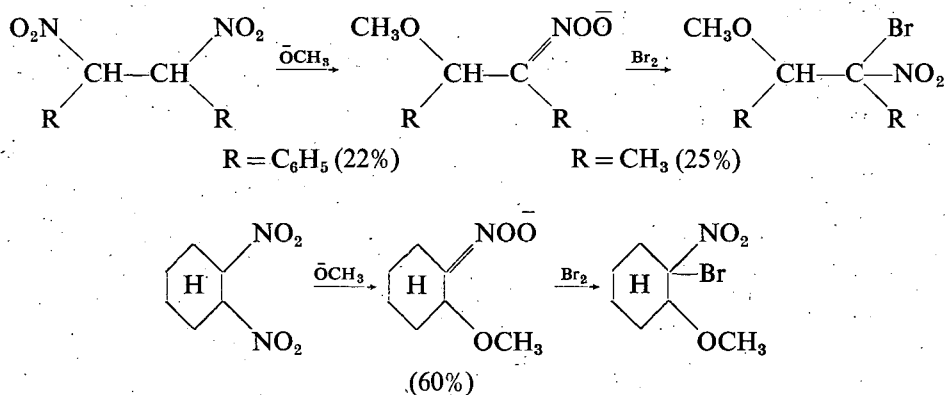
Мало изученная реакция нитрования диенов в отличие от нитрования алкенов протекает при низкой температуре и приводит к образованию с небольшими выходами (25—45%) продуктов 1,4-присоединения [3].



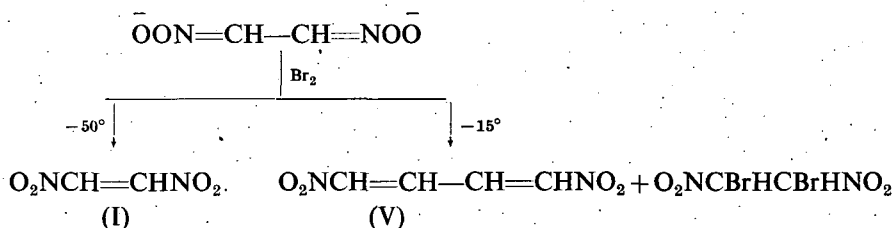
Наиболее универсальным окислителем оказался бром, обладающий высоким окислительным потенциалом в нейтральной среде, что явилось обязательным условием успешного протекания реакции; при использовании других окислителей (I₂, Fe⁺³, Ag⁺¹, S₂O₈⁻²) выходы целевых продуктов значительно снижаются.

Общий экспериментальный метод осуществления реакции заключался в постепенном прибавлении эквимолекулярного количества сухого брома к суспензии натриевой соли 1,2-динитроалкана или 1,4-динитро-2-алкена в эфире. После удаления растворителя продукты реакции вымораживались или выделялись методом проточной хроматографии на силикагеле. Выходы непредельный динитросоединений колебались в пределах 15—95%.

Применение этого метода в ряду 1,2-динитроалканов позволило окислением динатриевой соли 1, 2-динитроэтана получить ранее неизвестный простейший симметричный динитроалкен — динитроэтилен (светложелтый кристаллический продукт с $T_{пл}$ 64 °C) [4]. Превращение 1,2-динитроалканов в соли сопровождается их частичной денитрацией; образующиеся нитроалкены выделяются в виде нитробромметоксипроизводных

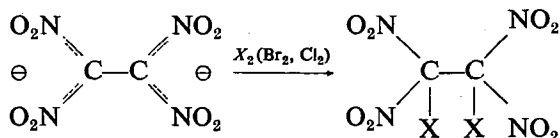


Окислению соли динитроэтана сопутствует образование 1,4-динитро-2,3-бутадиена (выход 20%), по-видимому, вследствие одноэлектронного переноса через стадию анион-радикала динитроэтана и последующей димеризации. Одновременно в значительном количестве образуется дибромид 1,2-динитроэтана.

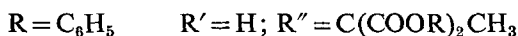
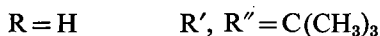
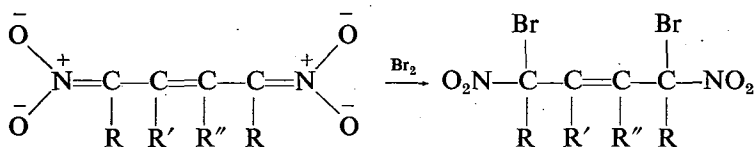


Инертной к окислительному образованию этиленовых связей оказалась соль тетранитроэтана; происходило обычное для солей моонитроалканов

галогенирование, сопровождавшееся в случае бромирования одновременным нуклеофильным замещением нитрогруппы



В ряду динитробутенов аналогичным было поведение динитросоединений, содержащих объемные радикалы (третичнобутиловый и метилмалонового эфира)



При обработке эквимолекулярным количеством брома в результате электрофильного бромирования, а не окислительного образования диеновой системы, были получены соответствующие динитродибромалкены, выход которых увеличивался при добавлении двойного количества брома.

Уместно предположить, что активность динитросоединений в реакциях окисления связана с особенностями строения солей, охарактеризованных методами УФ- и ИК-спектроскопии (табл. I).

Смещение характеристичных полос ИК-спектров, исследованных нами солей — 1518—1572 cm^{-1} ($\text{C}=\text{N}$), 1300—1378 cm^{-1} , 1232—1265 cm^{-1} и 1090—1195 cm^{-1} (NOO^-) по сравнению с солями мононитроалканов (1587—1605 cm^{-1} , 1260—1316 cm^{-1} и 1040—1175 cm^{-1}) [5], по-видимому, связано с присутствием двух сопряженных нитроанионных групп и изменением ковалентности связи. Действительно аналогичный эффект имеет место в солях нитроаллила (1558 cm^{-1} , 1340 cm^{-1} , 1190 cm^{-1} , 1164 cm^{-1}) и нитроцикло пентадиена (1548 cm^{-1} , 1368 cm^{-1} , 1192 cm^{-1} , 1175 cm^{-1}).

Отсутствие в спектре дианиона тетранитроэтана полосы колебания $\text{C}=\text{N}$ группы указывает на наличие в нем сопряженной гем-динитроанионной системы.

Таблица I

УФ- и ИК-спектры натриевых солей

№	Соли	УФ (нм, в H ₂ O)		ИК (см ⁻¹ , в KBr)		
		λ_{\max}	ϵ	C=N	NO \bar{O} асим.	NO \bar{O} сим.
Ia	$\bar{O}ON=CH-CH=NO\bar{O}$	216 335	8 100 14 350	1531 о. с.	1302 с. 1265 ср.	1141 с.
IIa	$\bar{O}ON=\underset{\text{H}_3\text{C}}{\text{C}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=NO\bar{O}$	282	2 140	1572 сл.	1270 с.	1090 сл.
IVa	$\bar{O}ON=\underset{\text{H}_5\text{C}_6}{\text{C}}-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{C}}=NO\bar{O}$	297	1 000			
Va	$\bar{O}ON=CH-CH=CH-CH=NO\bar{O}$	224 346 360	8 000 34 300	1558 с.	1378 с. 1255 с.	1195 с. 1138 с.
VIa	$\bar{O}ON=CH-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=CH-CH=NO\bar{O}$	210 286 352	8 000 3 150 2 250	1543 ср.	1350 ср. 1265 о. с.	1143 ср.
VIIa	$\bar{O}ON=CH-\underset{\text{H}_3\text{C}}{\text{C}}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-CH=NO\bar{O}$	334	6 000	1531 с.	1378 с. 1258 сл.	1168 о. с.
VIIIa	$\bar{O}ON=CH-\underset{\text{H}_5\text{C}_6}{\text{C}}=\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{C}}-CH=NO\bar{O}$	271	9 700 14 500	1518 с.	1368 с. 1232 сл.	1160 о. с.
Xa	$\bar{O}ON=\text{C}_6\text{H}_4=NO\bar{O}$	350 364	21 000			
XIa	$\bar{O}ON=CH-\underset{(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}}{\text{C}}=\underset{\text{C}(\text{CH}_3)_3}{\text{C}}-CH=NO\bar{O}$	236	13 500			
XIIa	$[(O_2N)_2C-C(NO_2)_2]^{-2}$	222 247 365	11 000 25 000	—	1142 ср. 1265 с.	1130 ср.
	$CH_2=CH-CH=NO\bar{O}$	213 278	7 400 22 180	1558 с.	1340 с.	1190 ср. 1164 о. с.

В УФ-спектрах солей динитросоединений интенсивная полоса переноса заряда сильно смещена в длинноволновую область по сравнению с мононитроалканами (у соли нитроэтана λ_{\max} 230 нм, ϵ 10 000), так как осуществляются электронные переходы в сопряженной динитродиаанионной системе (Ia и Va), что, вероятно, объясняет возможность окисления. Включение в цепь метильных и фенильных радикалов приводит в результате стерических эффектов к некоторому гипсохромному сдвигу и уменьшению интенсивности поглощения,

однако взаимодействие концевых нитроанионных групп все же сохраняется. Напротив, спектр соли тетранитроэтана почти идентичен спектрам гем-динитрометана (λ_{max} 360 нм, ϵ 20 000) и тетранитропропана (λ_{max} 367 нм, ϵ 18 000) [6], а интенсивная полоса поглощения соли 2,3-ди-(*трет.*-бутил.)-1,4-динитробутена-2 расположена, как и в анионе нитроэтана. Этот эффект обусловлен, по-видимому, существованием двух изолированных нитроанионных групп и отсутствием электронных переходов между ними, что объясняет инертность этих солей (XIa и XIIa) к окислению.

Таким образом экспериментальным критерием способности к окислению динитроанионов является положение их длинноволнового максимума в УФ-спектрах.

Факт передачи электронного влияния через цепь в дианионах, способных к окислению, подтверждается резким возрастанием кислотности по сравнению с кислотностью моонитроалканов и несопряженных динитроалканов (табл. II).

Таблица II

Нитросоединение	pK ₁	pK ₂
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{NO}_2$	8.4	—
$\text{O}_2\text{NCH}_2\text{—CH}_2\text{NO}_2$	2.94	5.35
$\begin{array}{cc} \text{O}_2\text{NCH} & \text{—CHNO}_2 \\ & \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \end{array}$	3.08	4.09
$\text{O}_2\text{NCH}_2\text{—CH=CH—CH}_2\text{NO}_2$	3.53	4.30
$\text{O}_2\text{NCH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{NO}_2$	8.0	—

Строение 1,2 динитроалкенов и 1,4-динитро-1,3-диенов

Две противоположно направленные сопряженные электрофильные группы определяют распределение электронной плотности в 1,2-динитроалкенах и 1,4-динитродиенах. Введение алкильных и арильных заместителей существенно изменяет их электронное и пространственное строение, что проявляется в характере электронных и колебательных спектров [7] (табл. III).

УФ-спектры 1,2-динитроалкенов — систем с перекрестным сопряжением — в значительной степени близки к спектрам моонитроалкенов (табл. 3, ср. с нитроэтиленом и нитростиролом).

Небольшой гипсохромный сдвиг и понижение интенсивности полос поглощения при введении алкильных и фенильных заместителей в 1,2-динитроалкены следует связать с нарушением копланарности молекулы.

Таблица III
УФ- и ИК-спектры 1, 2-динитроалкенов

	Т _{пл} °С	УФ-спектры		ИК-спектры				Δν	A * 10 ⁻⁴ моль ⁻¹ ·л·см ⁻²		μ, D
		λ макс, нм	ε	C≡C	NO ₂ асим	NO ₂ сим	NO ₂ сим		NO ₂ асим	NO ₂ сим	
I 	64	225	11 040	—	1548	1336	1336	212	3.4	0.8	0
II 	90–92 (1 мм)	219	5 980	1676	1550	1337	1337	213	—	—	4.15
III А 	81	217 293 пл 327 пл	12 000 1 500 1 000	1658	1550	1333	1333	217	3.9	1.7	2.1
III Б 	69	217 293 пл	12 000 500	1639	1552	1337	1337	215	3.4	1.3	
IV А 	182	245 пл	13 000	—	1553	1339	1339	214	3.7	1.5	0
IV Б 	107	250 пл 320	10 000 6 090	1642	1553	1339	1339	214	3.4	1.3	6.2
	38 (80 мм)	220	11 500	1640	1530	1350	1350	180	1.8	1.0	3.41
	58	230 315	7 400 16 900	1640	1520	1347	1347	173	1.7	3.0	4.51

* Для динитросоединений в таблицах приведено суммарное значение A.

УФ-спектры 1,4-динитродиенов подобны УФ-спектрам моонитродиенов; введение метильных и фенильных радикалов (VII и VIII А) приводит к гипсохромному смещению полосы поглощения и уменьшению коэффициента экстинкции. Однако, включение диеновой системы в цикл (1,4-динитро-1,3-циклогексадиен) вызывает значительный bathochromный сдвиг полосы, характерный для циклических диенов.

Интенсивная длинноволновая полоса в 2,3-дифенил-1,4-динитро-1,3-бутадиене (VIII Б), тождественная полосе спектра *транс*-нитростирола, позволяет считать, что диен состоит из двух изолированных фрагментов нитростирола.

Совпадение положений длинноволнового максимума в 1,4-дифенил-1,4-динитро-1,3-бутадиене (IX) и 1-фенил-4-нитро-1,3-бутадиене указывает на участие в сопряжении нитрогруппы, диеновой системы и бензольного ядра.

Анализ ИК-спектров предоставляет дополнительные сведения о специфике 1,2-динитроалкенов и 1,4-динитродиенов.

В 1,2-динитроалкенах равновеликое центробежное воздействие двух нитрогрупп на $C=C$ связь практически исключает ее поляризацию. Действительно, ИК-спектры 1,2-динитроалкенов характеризуются крайне низкой интенсивностью полосы поглощения кратной $C=C$ связи по сравнению с сопряженными моонитроалкенами. Другая типичная особенность 1,2-динитроалкенов — высокая частота асимметричного колебания нитрогруппы ($1550 \pm 7 \text{ см}^{-1}$) и низкая — симметричного ($1336 \pm 3 \text{ см}^{-1}$). Увеличенное по сравнению с моонитроалкенами значение $\Delta\nu$ в ряду динитродиенов и, особенно, динитроалкенов связано с положительным характером α -углеродного атома.

Низкие, по сравнению с моонитроалкенами, значения интегральной интенсивности (A_{NO_2} сим.), приближающиеся к A несопряженной нитрогруппы (0.9), указывают на ослабление сопряжения с участием нитрогрупп.

В ИК-спектрах динитродиенов ν_{NO_2} асим. ($1530 \pm 4 \text{ см}^{-1}$) ближе к этой величине моонитроалкенов, а увеличенное, по сравнению с последними, значение A_{NO_2} сим. объясняется ростом сопряжения.

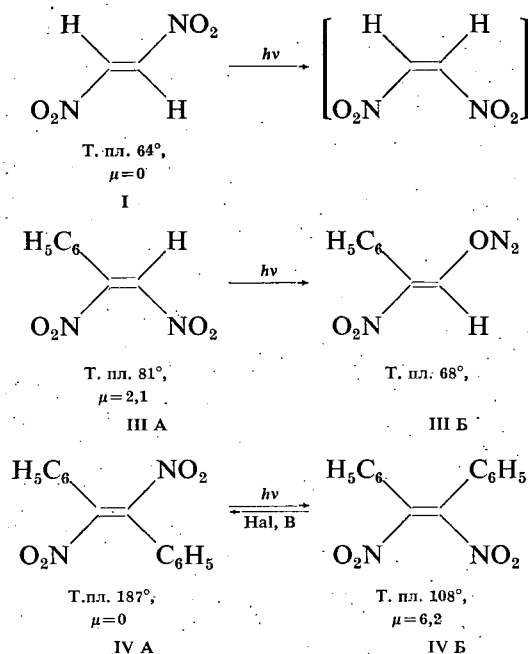
Однако это значение ниже, чем у моонитродиенов (2.25—5.35), что, по-видимому, связано с конкурирующим влиянием двух нитрогрупп.

Диеновая система в этих соединениях характеризуется сильной полосой, расщепленной у веществ (VI) и (VII), однако менее интенсивной, чем у моонитродиенов. Таким образом, спектроскопические исследования дали возможность составить суждение о распределении электронной плотности в исследованных непредельных динитросоединениях. Они показали отсутствие у 1,2-динитроалкенов поляризации двойной связи; у 1,4-динитродиенов двойные связи поляризованы, однако величина ее уступает поляризации двойных связей моонитроалкенов и моонитродиенов. Метильные и фенильные группы замещенных 1,2-динитроалкенов в значительной степени ослабляют сопряжение, фенильные остатки у C_2 и C_3 1,4-динитродиенов практически его исключают.

Пространственное строение динитродиенов и динитроалкенов, существующих в различных геометрических формах, было установлено спектроскопически, а также методом дипольных моментов [8].

Цис-транс-изомеризация динитроэтилена была показана методом ИК-спектроскопии, по исчезновению полосы деформационных колебаний *транс*-винильных протонов при постоянном значении A_{NO_2} асим.

Транс-конфигурацию имеет более высокоплавкий изомер динитростирола, что следует из большей интенсивности поглощения (A_{NO_2} сим.) и присутствия полосы *транс*-нитростирола (λ_{max} 327 нм). Эту же полосу имеет низкоплавкий изомер динитростильбена.



Геометрия 1,4-динитродиенов усложнена существованием поворотной изомерии относительно центральной простой связи. Из двух возможных конформаций энергетически более выгодна *транс*-форма, в соответствии с величиной коэффициентов экстинкции (табл. IV, сравнить со спектром 1,4-динитро-1,3-циклогексадиена), являющаяся преобладающей в конформационном равновесии.

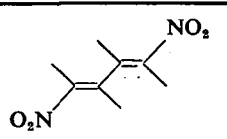
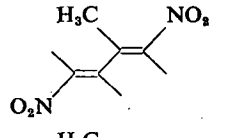
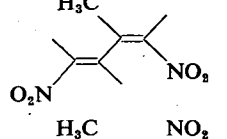
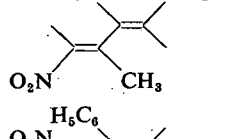
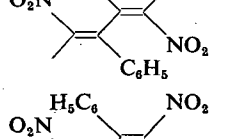
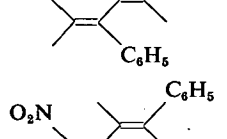
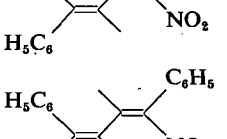
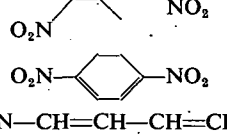
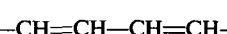
Симметричные *S-транс* 1,4-замещенные диены могут существовать в трех геометрических формах: *транс-транс*, *цис-транс*, *цис-цис*.

Данные ИК-спектра (в нем присутствует интенсивная полоса деформационных колебаний *транс*-винильных протонов) позволяют приписать 1,4-динитро-1,3-бутадиену *транс-транс* структуру (рис. 1), наличие небольшого дипольного момента, 0,7 D, повидимому, следует объяснить вкладом *S-цис* конфигурации.

Аналогичные данные (присутствие интенсивной полосы *транс*-винильных протонов и низкий дипольный момент) позволяют принять для твердого изомера динитроизопрена *транс-транс* структуру (VI A); тогда жидкий изомер, имеющий высокий дипольный момент и, следовательно, несимметричное строение, является *цис-транс* изомером (VI Б рис. 2, 3).

Близость физических свойств 1,4-динитро-2,3-диметил-1,3-бутадиена (VII) и твердого изомера 1,4-динитроизопрена (VI A) дают право предположить для первого аналогичное *транс-транс* строение (рис. 4).

Таблица IV

		Т. к. Т. пл.	УФ-спектры	
			λ max, нм	ϵ
V		147	281	22 460
VI A		34—35	284	16 500
VI Б		121 (1мм)	284	16 100
VII		44—45	265	11 750
VIII A		174	232 315	11 380 13 960
VIII Б		151	255	12 720
IX A		225	245 352	12 800 11 700
IX Б		154	245	12 100
X		133—134	345	11 500
	$\text{O}_2\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	56 (10мм)	280	15 150
	$\text{O}_2\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	44—45	242	7 880 27 400

* УФ-спектры веществ (I-IV, VII-X) сняты в CHCl_3 , а соединений (V-VII) в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ на спектрофотометре СФ-8. ИК-спектры сняты в CHCl_3 на приборе ИКС-14

УФ- и ИК-спектры 1,4-динитро-1,3-диенов*

ИК-спектры				$A \cdot 10^{-4} \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-2}$		μ, D
NO_2 асим	NO_2 сим	$\Delta\nu$	$\text{C}=\text{C}$	NO_2 асим	NO_2 сим	
1532	1345	187	1617	3.70	2.80	0.70
1532	1342	190	1640	3.90	4.00	1.46
1534	1342	192	1640 1610	3.90	3.50	3.70
1528	1342	186	1640 1610	4.00	3.60	2.05
1530	1340	190	1635	3.90	4.60	1.42
1525	1334	191	1640	3.40	4.14	5.19
1534	1324	210	—	3.90	4.80	0.00
1530	1324	206	1640	3.80	3.54	5.30
1533	1330	203	1631	4.50	4.70	0.91
1518	1348	170	1654 1606	—	—	
1520	1347 1339	173	1634 1596		5.20	

Выбор конфигурации для высокоплавкого изомера 1,4-динитро-2,3-дифенил-1,3-бутадиена (VIII А) основывается на присутствии в нем, выявленного спектроскопически, фрагмента *транс*-нитростирола (λ_{max} 315 нм, ϵ 14 000), (рис. 5).

Небольшая величина дипольного момента (1.42 D) 1,4-динитро-2,3-дифенил-1,3-бутадиена с т. пл. 174° говорит о строении близком к симметричному; что отвечает неплоской, промежуточной между *S-цис* и *S-транс*, *цис-цис* конфигурации, возникающей в результате поворота по связи C_2-C_3 , снимающего стерическую напряженность в молекуле.

Высокий дипольный момент (5.19 D) низкоплавкого изомера (VIII Б) свидетельствует об отсутствии симметрии в молекуле, что отвечает конфигурации *цис-транс* диена также с поворотом по центральной связи C_2-C_3 (рис. 6).

Высокоплавкий изомер 1,4-динитро-1,4-дифенил-1,3-бутадиена (IX А дипольный момент равен 0) должен иметь *цис-цис* или *транс-транс* структуру,

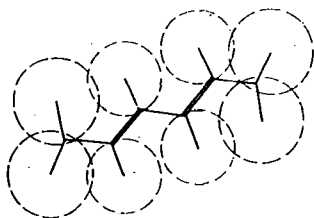


Рис. 1

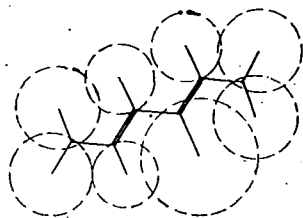


Рис. 2

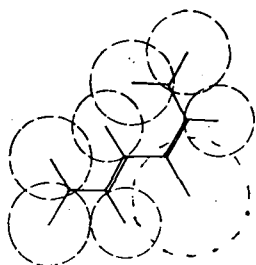


Рис. 3

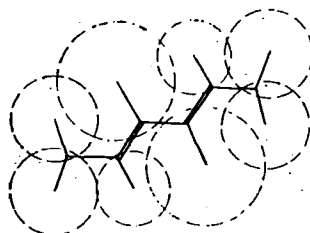


Рис. 4

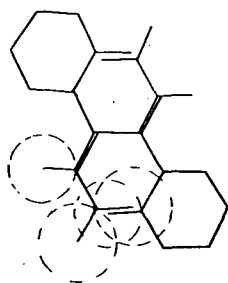


Рис. 5

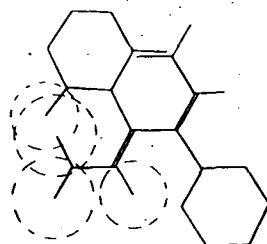


Рис. 6

выбор между которыми трудно сделать по данным ИК- и УФ-спектроскопии. Определение площадей перекрытия в масштабных моделях показало, что в *транс-транс* структуре пространственные затруднения проявляются в меньшей степени. Сравнительно низкая интенсивность полосы нитрогруппы (по отношению к 1-нитро-1,4-дифенил-1,3-бутадиену) позволяет также отдать предпочтение *транс-транс* структуре (рис. 7).

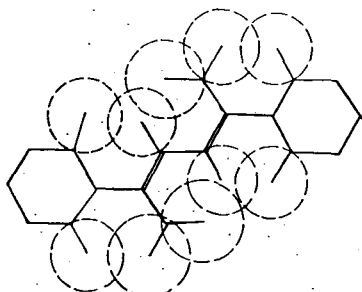


Рис. 7

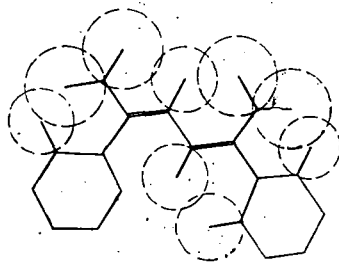
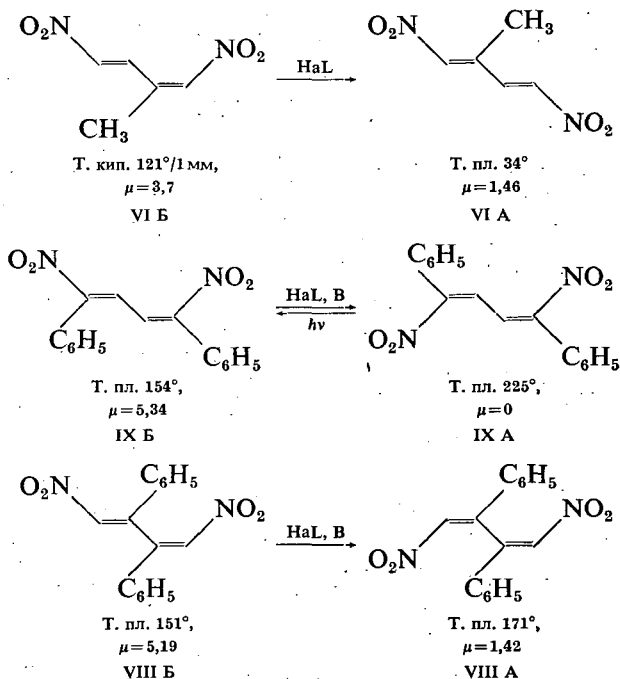


Рис. 8

Значительный дипольный момент (5.3 D) у низкоплавкого изомера (IX Б) обусловлен отсутствием симметрии, что имеет место в *цис-транс* структуре (рис. 8).

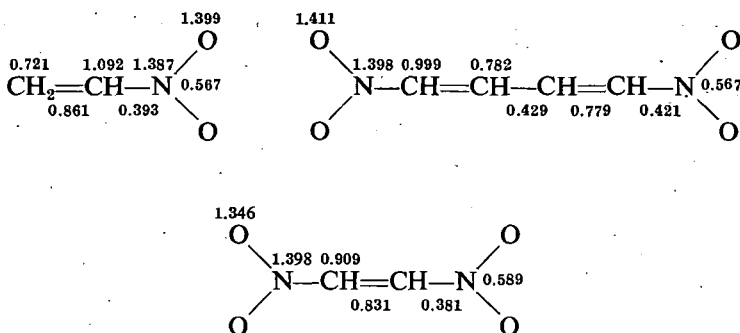
Все *цис-транс* изомеры в присутствии галогенов и оснований превращаются в более стабильные симметричные изомеры [9].



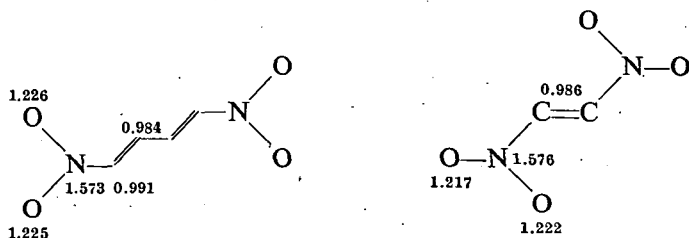
Химические превращения 1,2-динитроалкенов и 1,4-динитро-1,3-диенов

Расчеты молекулярных диаграмм (эффективные заряды на атомах и порядки связей) исследуемых динитросоединений по методам Хюккеля и ССП-ППП, как будет показано ниже, находятся в соответствии с результатами спектроскопических исследований.

Конкурирующая высокая электрофильность нитрогрупп приводит к понижению электронной плотности у углеродных атомов динитродиенов и, особенно, у динитроалкенов, в отличие от сопряженных мононитроалкенов, у которых α -углеродный атом имеет значительный отрицательный заряд. В этом ряду при переходе от нитроалкена к нитродиену, а затем к динитроалкену уменьшается поляризация двойной связи (Δq) и понижается уровень низшей вакантной орбитали.



Таким образом, динитроалкены и динитродиены должны быть активны к нуклеофильным реакциям и мало способны к электрофильному присоединению. Однако механизм их взаимодействия с нуклеофильными реагентами имеет ряд специфических особенностей.



Метод ССП-ППП

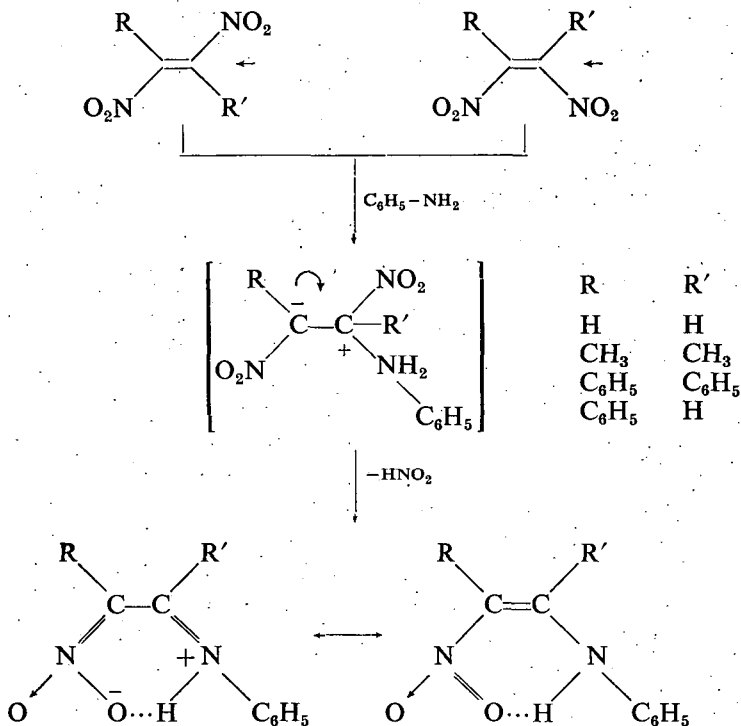
Метод ССП-ППП

Так, лимитирующей стадией реакции нуклеофильного присоединения мононитроалкенов является образование σ -комплекса, а нуклеофильным реакциям динитроалкенов предшествует образование донорно-акцепторного π -комплекса; динитродиены занимают, по-видимому, промежуточное положение.

π -Комплекс динитроалкена с нуклеофильным реагентом затем превращается в σ -комплекс (продукт нуклеофильного присоединения), стабилизирую-

щийся далее анионоидным отщеплением нитрогруппы в продукт нуклеофильного замещения [7, 10].

С анилином реакция осуществлялась в эфирном или спиртовом растворе при -5 — -30°C и протекала по следующей схеме:



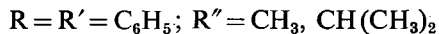
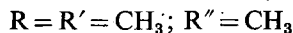
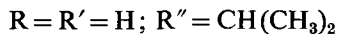
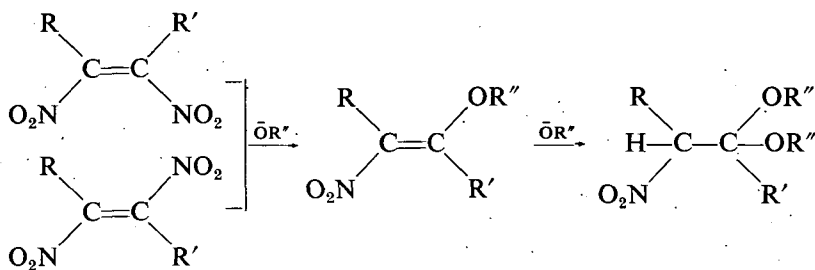
Соответствующие мононитроалкены вступают в реакцию при более высокой температуре и образуют продукты присоединения [11].

Анализ ИК- и УФ-спектров сопряженных 1,2-аминонитроалкенов (табл. V) позволяет считать их в значительной степени биполярными соединениями, по-видимому, стабилизированными внутримолекулярной водородной связью, с нитрогруппой, тождественной таковой в солях нитроалкенов.

В ИК-спектрах отсутствуют характеристичные полосы ковалентной нитрогруппы в области 1500 — 1520 см^{-1} , валентных колебаний $\text{C}=\text{C}$ связей и NH -группы и появляется широкая полоса поглощения ($\sim 3200\text{ см}^{-1}$), не зависящая от концентрации раствора. Наблюдаемые полосы в области 1600 — 1646 см^{-1} в виду их исключительно высокой пиковой интенсивности (330 — 600 , у нитроэтилена полоса валентных колебаний имеет коэффициент экстинкции 50) следует отнести к колебаниям группы $\text{C}=\text{N}$ в системе сопряженных связей, а полосы в областях 1090 — 1195 см^{-1} и 1232 — 1332 см^{-1} аналогичны таковым в спектрах солей нитросоединений.

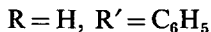
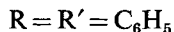
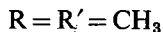
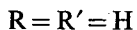
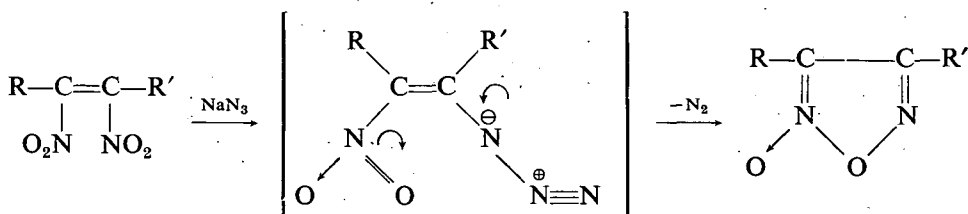
В УФ-спектре аминонитроалкенов длинноволновая полоса по сравнению с нитроэтиленом bathochromно смещена (\sim на 160 — 170 нм) при увеличении коэф-

фициента экстинкции в два раза. По-видимому, вкладом биполярной структуры можно объяснить реагирование лишь с одним молекул анилина в отличие от реакции с менее активным нуклеофилом — спиртом, который дает продукты взаимодействия двух молекул. Вероятно, в этом случае продукт замещения существует в ковалентной форме, что подтверждается спектральными данными: ИК спектр типичен для сопряженных нитроалкенов, а длинноволновая полоса в УФ-спектре по интенсивности и положению лишь незначительно отличается от соответствующих динитроалкенов.



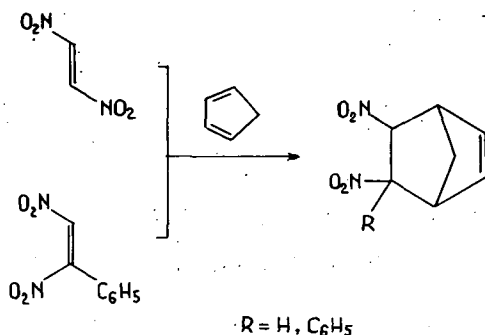
Реакция проводилась с эквимолекулярным количеством алкоголята при температуре $-50 + 20^\circ$. 1,2-Динитроэтилен вступает в реакцию со спиртом в отсутствие основания.

Продукты замещения реакции динитроалкенов с азидом натрия в результате внутримолекулярной циклизации превращаются в фуросаны



Отсутствие пространственных препятствий является причиной высокой активности 1,2-динитроэтилена в реакциях диенового синтеза; аддукт с цикло-

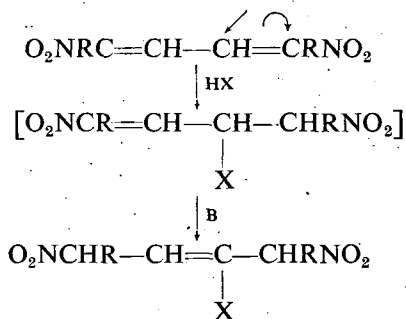
пентадиеном в бензоле при комнатной температуре образуется в течение нескольких минут



Аналогичная реакция с динитростиролом (III A) завершается за несколько часов.

Как следует из молекулярных диаграмм и спектроскопических данных в 1,4-динитродиенах электронная плотность понижена на втором и третьем атомах углерода, которые являются центрами нуклеофильной атаки. По характеру распределения электронной плотности 1,4-динитродиены приближаются к мононитроалкенам, хотя на течение нуклеофильных реакций существенное влияние оказывают алкильные и арильные остатки у атомов углерода диеновой системы.

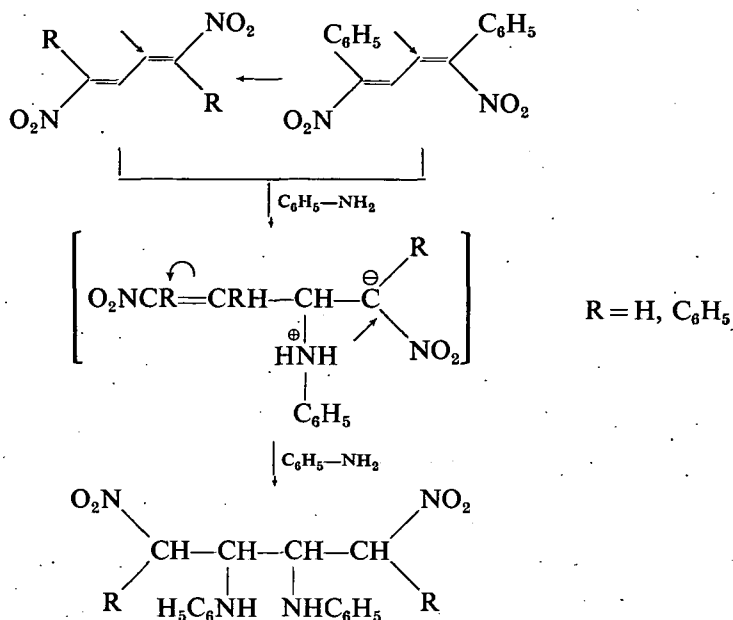
1,4-Динитро-1,3-бутадиен (V) и 1,4-динитро-1,4-дифенил-1,3-бутадиен (IX) присоединяют один моль метиленовой компоненты; второй нитровинильный фрагмент в присутствии оснований изомеризуется в неактивную к присоединению нитроаллильную систему [12].



$HX-CH_2(COOR)$, димедон.

$R=H, C_6H_5$

Однако реакция с анилином приводит к продуктам бис-присоединения: по-видимому, меньший эффективный объем реагента и низкая основность среды не способствуют изомеризации.

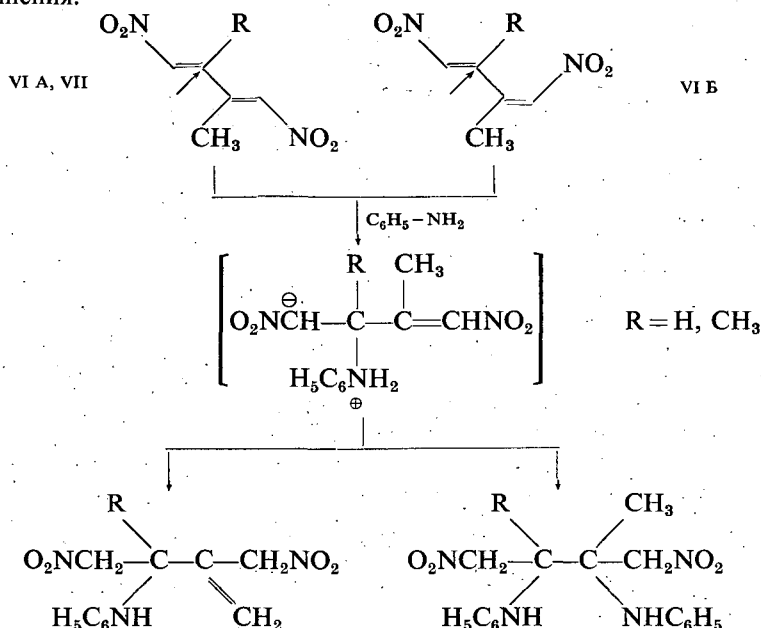


1,4-Динитро-2,3-диметилбутadiен (VII) не реагирует с СН-кислотами вследствие изомеризации под влиянием оснований в менее пространственно напряженный 2,3-ди-(метил)-1,3-бутadiен с несопряженными нитрогруппами.

Таблица V
1-Амино-2-нитроалкены

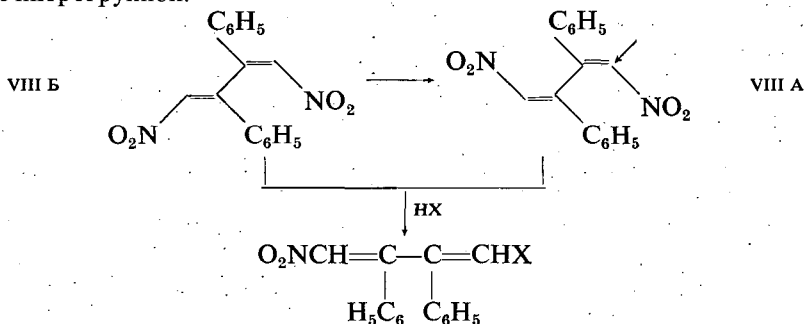
	Выход в%	Т. пл.	УФ-спектры (CHCl ₃)		ИК-спектры, см ⁻¹ (CHCl ₃)	
			λ max, нм	ε	ν C=N (ε)	ν NO ₂
O ₂ N—CH=CH—NHC ₆ H ₅	90	96	235 382	14 000 22 200	1646(460)	1379 1270 1192
O ₂ N—C(=CH—NHC ₆ H ₅) C ₆ H ₅	85	112	242 395	16 000 17 000	1643(390)	1379 1314 1150
O ₂ N—C(=C—NH ₂) H ₅ C ₆ C ₆ H ₅	80	158	240 359	9 250 12 000	1595(600)	1387 1282 1232
O ₂ N—C(=C—NHC ₆ H ₅) H ₃ C CH ₃	65	104	243 382	11 500 14 800	1600(360)	1339 1150
O ₂ N—C(=CH—NHC ₆ H ₅) C ₆ H ₅	87	157	247 397	15 900 17 000	1562(330)	1371 1158 1134

Скорость присоединения анилина к 1,4-динитро-2,3-диметил-бутадиену и 1,4-динитро-2-метилбутадиену больше скорости их изомеризации под его влиянием, поэтому эти нитродienes с анилином образуют продукты моно- и бис-присоединения.



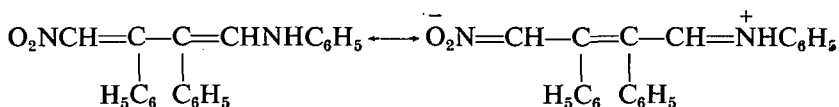
1,4-Динитроизопрен (VI), содержащий метильную группу лишь у одного электрофильного центра, образует в равных количествах продукты моно- и бис-присоединения. Вследствие большого экранирующего эффекта двух метильных групп, моноаддукт является основным для 1,4-динитро-2,3-диметил-1,3-бутадиена (VII).

В 1,4-Динитро-2,3-дифенил-1,3-бутадиене (VIII) фенольные радикалы вследствие значительного экранирующего влияния изменяют направление нуклеофильной атаки, которая происходит по крайнему атому углерода, связанному с нитрогруппой.

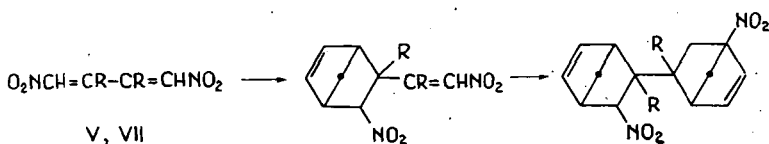


HX: $\text{CH}_2(\text{CN})_2$, $\text{CH}_2(\text{COOR})_2$, димедон, анилин

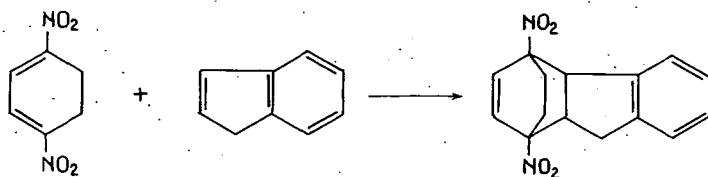
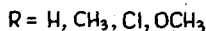
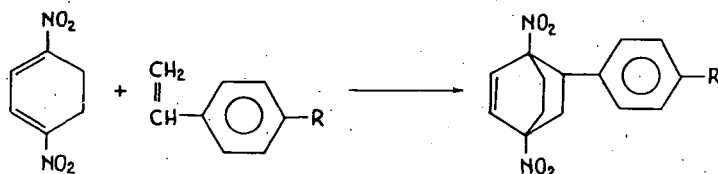
Образующийся σ -комплекс стабилизируется путем анионоидного отщепления нитрогруппы в сопряженный продукт нуклеофильного замещения. Анализ ИК- и УФ-спектров 1-нитро-4-анилино-2,3-дифенил-1,3-бутадиена дает основание предполагать, что значительный вклад в строение аминонитродиена (как и аминонитроалкенов) вносит биполярная структура.



Вследствие дезактивирующего влияния нитрогрупп 1,4-динитродienes в качестве диеновых компонент не вступают в реакцию диенового синтеза, в то же время являются диенофилами более активными, чем моонитроалкены [12].

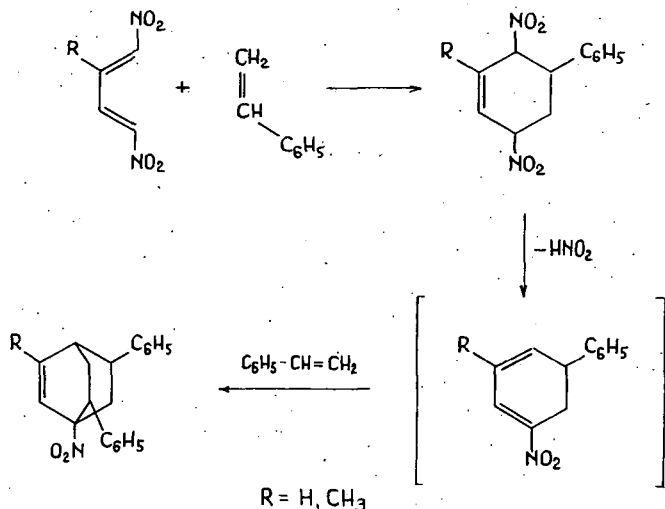


Нитрогруппы, дезактивируя диеновую систему в реакциях классического диенового синтеза, способствуют взаимодействию с нуклеофильными диенофилами, т. е. 1,4-динитродienes должны быть активны в реакциях диенового синтеза с «обращенным» электронным характером. Так диен с *S-цис* фиксированной структурой 1,4-динитро-1,3-циклогексадиен (X) в сравнительно мягких условиях (80°, 25 часов), со стирилом образует аддукт с выходом 85% [13].



Обращение свойств исходных компонентов подтверждается ускорением реакции при увеличении нуклеофильности алкена. Так, стирол и *n*-хлорстирол количественно образуют аддукты при нагревании до 85° в течение 24 и 20 часов, в то время как с *n*-метилстиролом реакция завершается за 11, а с *n*-метоксистиро-лом — за три часа.

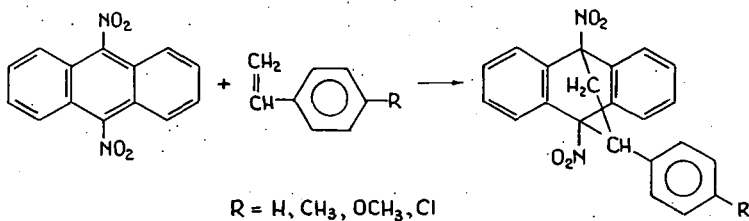
Динитродиены с открытой цепью (1,4-динитро-1,3-бутадиен V и 1,4-динитроизопрен VI), как соединения с преобладающей *S-транс*-структурой, реагируют со стиролом в более жестких условиях: при нагревании до 140° в течение 40 часов. При этом образуются вторичные аддукты, по-видимому, в результате денитрации аддуктов в условиях реакции и последующего взаимодействия со вторым молем стирола:



При проведении реакции в более мягких условиях (100°, 15—20 часов) выделены аддукты диена V с одним молем *n*-метил- и *n*-хлорстирола отщеплением азотистой кислоты.

Стерические затруднения, создаваемые двумя метильными и фенильными заместителями, препятствуют вступлению в реакцию диенового синтеза динитродиенов VII и VIII.

Широко известно введение в качестве диеновой компоненты в реакцию Дильса-Альдера антрацена и его производных. Электроотрицательные заместители в мезоположении приводят к снижению скорости реакции классического диенового синтеза [14]. Наименее активный в этом ряду 9,10-динитроантрацен взаимодействует с нуклеофильными диенофилами, т. е. проявляет активность в реакции с «обращенным» электронным характером. Аддукты со стиролом, *n*-метил-, *n*-хлор-, *n*-метоксистиролом и инденом образуются при кипячении в ксилоле в течение 25—55 часов (выход 35—60%).



Литература

- [1] Липина, Э. С., В. В. Перекалин, Ю. С. Бобович: ДАН СССР 163, 894 (1965).
Липина Э. С., З. Ф. Павлова, Л. В. Приходько, Т. Я. Паперно, В. В. Перекалин: ДАН СССР 192, 810 (1970).
- [2] Gilland, W. L.: US. Pat. 3.257. 470 (1966).
- [3] Приходько, Л. В., Э. С. Липина, В. В. Перекалин: ЖОрХ 6, 1748 (1970).
- [4] Липина, Э. С., З. Ф. Павлова, В. В. Перекалин: ЖОрХ 5, 1312 (1969).
- [5] Feuer, H., C. Saviedes, C. R. Rao: Spektrochim. acta 19, 431 (1963).
- [6] Kamlet, M., D. Glover: J. Org. Chim. 27, 537 (1962).
- [7] Липина, Э. С., З. Ф. Павлова, Т. Я. Паперно, В. В. Перекалин, Л. В. Приходько: ЖОрХ 6, 1123 (1970).
- [8] Елагин, Л. М., В. Н. Васильева, Э. С. Липина, Л. А. Четкина, В. В. Перекалин: ДАН СССР 201, 1356 (1971).
- [9] Липина, Э. С., В. В. Перекалин, Я. С. Бобович: ЖОХ 34, 3640 (1964).
- [10] Freeman, P., W. D. Emmons: J. Am. Chem. Soc. 78, 3405 (1956); J. Org. Chem. 22, 456 (1957).
- [11] Heath, R., J. Rose: J. Chem. Soc. 1947, 1486.
- [12] Липина, Э. С., В. В. Перекалин: ЖОХ 34, 3644 (1964).
- [13] Приходько, Л. В., Э. С. Липина, В. В. Перекалин: ЖОрХ 7, 622 (1971).
- [14] Онищенко, А. С.: Диеновый синтез Изд. АН СССР, 1963. стр. 463

SYNTHES, STRUKTUR UND CHEMIE DER 1,2-DINITROALKENE
UND 1,4-DINITRODIENE

E. S. Lipina und W. W. Perekalin

Es wurde eine Methode zur Bildung der Doppelbindung durch Oxydation von Salzen der 1,2-Dinitroalkane und 1,4-Dinitro-2-alkene gefunden. Mit Hilfe dieser Methode ergab sich die Möglichkeit, die Synthese einer Reihe von 1,2-Dinitroalkenen und 1,4-Dinitro-1,3-dienen durchzuführen. Die Oxydationsfähigkeit der Salze wird durch ihre Struktur bestimmt. Das Fehlen der Konjugation zwischen Nitroanionengruppen, z. B. infolge der räumlichen Effekte, ist die Ursache der Inaktivität von Salzen gegen Oxydation. Die Lage des langwelligen Maximums im UV-Spektrum dient als das experimentelle Kriterium der Oxydationsaktivität von Salzen.

Die räumliche Struktur der 1,4-Dinitro-1,3-diene und der neuen 1,2-Dinitroalkene wurde mit Hilfe der IR- und UV-Spektroskopie und der Methode der Dipolmomente bestimmt. Einige von diesen Verbindungen wurden in zwei Reihen von geometrischen Isomeren getrennt, die ineinander überzugehen fähig sind.

Mit Hilfe der IR-Spektroskopie und der Berechnung der Elektronenstruktur (MO-Methoden nach Hückel und Pariser-Para-Pople) wurde gezeigt, daß 1,4-Dinitrodien und besonders 1,2-Dinitroalkene eine elektrophile, wenig polarisierte Bindung besitzen. Das erklärt die Aktivität dieser Verbindungen in nukleophilen Reaktionen. Dabei bilden die letztgenannten Verbindungen Substitutionsprodukte und die erstgenannten, in Abhängigkeit von der Struktur, Additions- und Substitutionsprodukte.

Die Nitrogruppen, die ein Diensystem zur klassischen Diensynthese deaktivieren, befähigen die Dinitrodien zur Bildung von Zykoadditionsprodukten mit nukleophilen Alkenen, d.h. zur Aktivität in Reaktionen der Diensynthese mit „entgegengesetzten“ Elektronencharakter.

STEREOCHEMICAL STUDIES. XVIII¹

Cyclic Aminoalcohols and Related Compounds. IX¹ Synthesis and NMR Study of Stereoisomeric *cis*-Trimethylene and *cis*- and *trans*-Pentamethylenetetrahydro-1,3-oxazines²

G. BERNÁTH, GY. GÖNDÖS, L. GERA, M. TÖRÖK, K. KOVÁCS

Institute of Organic Chemistry, Attila József University, Szeged

and

P. SOHÁR

Pharmaceutical Research Institute, Budapest

(Received February 12, 1973)

5,6-*cis*-Trimethylene-2-(*p*-nitrophenyl)-tetrahydro-1,3-oxazine (7) and 4,5-*cis*-trimethylene-2-(*p*-nitrophenyl)-tetrahydro-1,3-oxazine (8) have been prepared by the reaction of *cis*-2-aminomethylcyclopentanol (1) and *cis*-2-hydroxymethylcyclopentylamine (2) with *p*-nitrobenzaldehyde. 5,6-*cis*- and 5,6-*trans*-Pentamethylene-2-(*p*-nitrophenyl)-tetrahydro-1,3-oxazine (9, 10) and 4,5-*cis*- and 4,5-*trans*-pentamethylene-2-(*p*-nitrophenyl)-tetrahydro-1,3-oxazine (11, 12) were synthesized by the condensation of *cis*- and *trans*-2-aminomethylcycloheptanol (3, 4) and *cis*- and *trans*-2-hydroxymethylcycloheptylamine (5, 6) with *p*-nitrobenzaldehyde. It follows from the NMR spectra of 7—12 that in the predominant conformations of the *cis* isomers, both in the trimethylene and pentamethylene series, the hydrogen atoms adjacent to the hetero atoms are equatorial with respect to the hetero ring, *i.e.* conformations 19 and 22 are more probable than 21 and 22, and conformation 28 and 29 are more probable than 30 and 31 for the *cis*-trimethylene (7, 8) and the *cis*-pentamethylene (9, 11) derivatives, respectively.

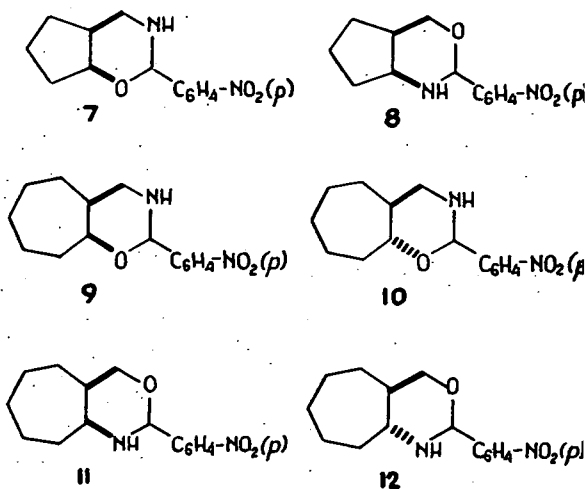
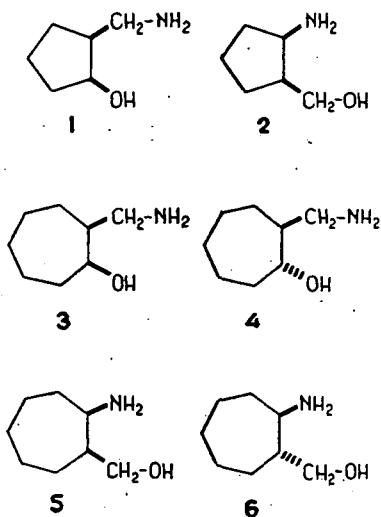
Introduction

In an earlier paper of this series [1] the synthesis and NMR study of *cis*- and *trans*-3-*p*-nitrophenyl-1-aza-3-oxa-decalin (13, 14) and *cis*- and *trans*-3-*p*-nitrophenyl-2-aza-4-oxa-decalin (15, 16) were described. As conformational studies on saturated heterocycles are in the foreground of recent research in organic chemistry, it seemed reasonable to synthesize and investigate the related higher and lower homologues of condensed tetrahydrooxazines. In addition to the interest in a study of the conformational relations of these perhydrogenated heterocycles with condensed skeleton, further impulse was given to our work by other factors. Thus the structures of the tetramethylene analogues (13—16), related to the bicyclic transition state of the N→O acyl migration reaction of the parent 1,3-aminoalcohols, investigated earlier

¹ Part XVII (IX): G. Bernáth, Gy. Göndös, K. Kovács, P. Sohár: Tetrahedron 29, 981 (1973).

² Presented in part in a lecture delivered at IVth Symposium on the Chemistry of Heterocyclic Compounds, Ústí nad Labem (Czechoslovakia), May 15—19, 1972. See: Summaries p. 47.

[2, 3], had served as incentive for the synthesis and study of the conformations of those compounds; similarly, the analogy of the structures of the tetrahydrooxazines 7 and 8 with the bicyclic transition states of the N→O acyl migration reaction of 1,3-aminoalcohols with cyclopentane skeleton [4, 5] and that of the tetrahydrooxazines 9—12 with the transition states of the reaction of cycloheptane derivatives (3—6) [6], prompted us to investigate the compounds dealt with in the present paper.



Synthesis

The stereospecific syntheses of *cis*-2-aminomethylcyclopentanol (1) and *cis*-2-hydroxymethylcyclohexylamine (2) [5], as well as of *cis*- and *trans*-2-aminomethylcycloheptanol (3, 4) and of *cis*- and *trans*-2-hydroxymethylcycloheptylamine (5, 6) [7] were described earlier. The subject of this communication is the synthesis and NMR study of the isomeric tetrahydrooxazines 7—12.

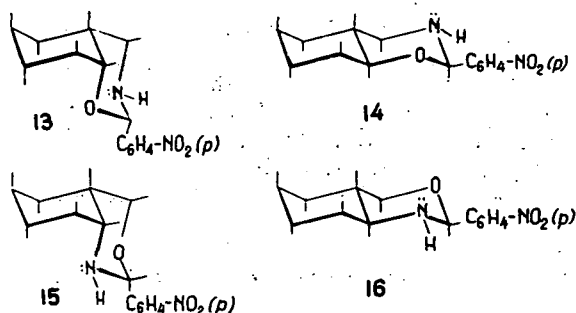


Table I

Melting points and analyses of tetrahydrooxazine derivatives 7—12

Compound	M. p. °C.)	Formula (molecular weight)	Analytical data, calculated/found (%)			Note
			C	H	N	
7	80—81 °C	C ₁₃ H ₁₆ O ₃ N ₂ (248.28)	62.89 63.20	6.49 6.42	11.29 10.95	b)
8	84.5—85.5	C ₁₃ H ₁₆ O ₃ N ₂ (248.28)	62.89 62.55	6.49 6.55		
9	85	C ₁₅ H ₂₀ N ₂ O ₃ (276.35)	65.20 65.21	7.29 7.12	10.14 10.05	b)
10	104	C ₁₅ H ₂₀ N ₂ O ₃ (276.35)	65.20 65.86	7.29 7.32	10.14 9.89	d)
11	108—110	C ₁₅ H ₂₀ N ₂ O ₃ (276.35)	65.20 65.23	7.29 7.24	10.14 10.10	b)
12	74	C ₁₅ H ₂₀ N ₂ O ₃ (276.35)	65.20 65.20	7.29 7.50	10.14 10.03	c)

Note. a.) Solvent for recrystallization: petroleum ether, b.p. 45—60°C

b.) Pale yellow needles

c.) Orange crystals

d.) White needles

Compounds 7—12 were prepared from the corresponding aminoalcohols (1—6) with *p*-nitrobenzaldehyde, as described [1] for the preparation of the tetramethylene homologues (13—16). Melting points and analytical data are summarized in Table I.

Results and discussion

Whereas the conformational analysis of six-membered rings has been successfully accomplished in many respects both qualitatively and quantitatively, five- and seven-membered rings have been much less studied and understood [8, 9].

For determining the conformational relations of cyclopentane derivatives, calculation methods have been developed [10, 27] and other methods have also been applied [11]. Concerning cycloheptane derivatives, the calculations of HENDRICKSON are of fundamental importance [12—15]. For both systems, owing to the high mobility (pseudorotation), more complex conformational patterns exist than in the case of cyclohexane derivatives.

This also holds for cyclopentane and cycloheptane derivatives condensed with cyclohexane skeleton. Though a number of papers deal with the conformational analysis of *cis*- and *trans*-hydrindane (18, 17) [16] and of related perhydrogenated heterocycles [17], the interpretation of the results involves some difficulties. The conformational study of cycloheptane derivatives condensed with cyclohexane skeleton has attracted comparatively little attention [7].

The basic conformations of cyclopentane are the C_s (envelope) and the C_2 (half chair) forms. Taking into account the different energy contents of equatorial and axial positions, a monosubstituted cyclopentane may assume eleven energetically different conformations, five C_2 and six C_s forms [28]. However, on the basis of recent X-ray studies it was concluded that, in the majority of the cases investigated, none of the basic forms represents a minimum of energy [29] but the true geometry is somewhere „in between”, being neither C_2 nor C_s .

For cyclopentane derivatives condensed with cyclohexane skeleton the situation is similar. Extensive studies on the conformational relations of steroids [27] have shown that ring D exists only in a few cases in the envelope form (C_s) or as a half chair (C_2); most compounds have their ring D in forms intermediate between the above structures.

Among disubstituted cyclopentane derivatives mainly dihalogenocyclopentanes were investigated, therefore it is difficult to apply the results to other 1,2-difunctional derivatives. However, it is an important result of the investigations that an $aa \rightleftharpoons ee$ equilibrium exists, and the ee form predominates in all cases investigated.

Valence-force field calculations [30] provide a very powerful tool for determining torsional and valency angles in condensed cyclopentane derivatives. Calculations show that ring D of androsterone [31] undergoes only small changes during the pseudorotation; this was observed earlier for monosubstituted cyclopentanes, too.

In connection with this observation it is to be mentioned that in *t*-butylcyclopentane derivatives the *t*-butyl group has no holding effect on the cyclopentane ring. Buys found [11] that in *trans*-1,2-dibromo-4-*t*-butylcyclopentane, the diaxial and diequatorial forms may equilibrate *via* pseudorotation with a very low energy barrier, and the *t*-butyl group remains equatorial during the process. The diaxial form is predominating in the equilibrium.

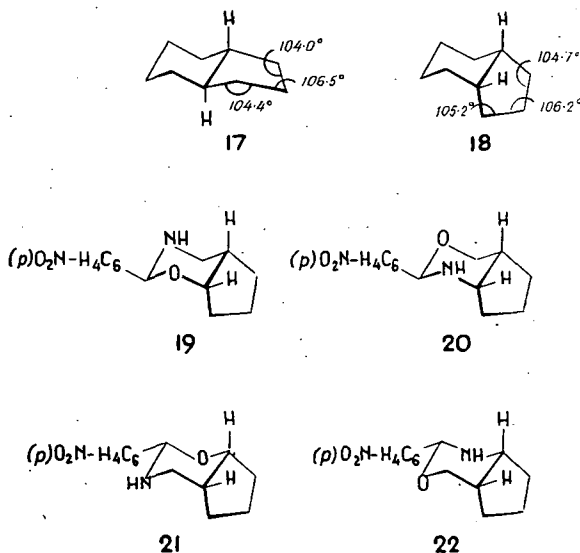


Fig. 4

Similar conclusions can be drawn from our results obtained in the solvolysis of N-benzoyl-O-mesyl derivatives of *trans*-2-amino-4-*t*-butylcyclopentanol isomers [32], where no significant difference was found between the rates of solvolysis of *trans*-2-amino-4-butylcyclopentanol derivatives and of *trans*-2-aminocyclopentanol derivative [33].

There is only a slight difference in the valency angles of the cyclopentane ring of *cis*- and *trans*-hydrindane (18, 17); ALLINGER and TRIBLE [16] calculated a 1.1 kcal/mole lower enthalpy for *trans*-hydrindane than for the *cis*-isomer. This small difference arises from the 0.6 kcal/mole higher bending energy of the *trans*-isomer, and on the other hand, from the circumstance that the torsional and van der Waals energies of the *cis*-isomer are higher by 0.6 kcal/mole and 1.1 kcal/mole, respectively, than the corresponding values for the *trans*-isomer.

Though a difference of 1.1 kcal/mole is small in itself, in reactions proceeding through a hydrindane-like transition state, a significant difference in the reactivity of the *cis*- and *trans*-isomers will be found; this equally applies to the cases when the six-membered ring is a carbocycle, as in the N→O acyl migration reaction of *cis*- and *trans*-2-benzamidocyclohexanol [24], and when the carbocycle is five-membered and the heterocycle is six-membered, as in the N→O acyl migration reactions of the N-benzoyl derivatives of *cis*- and *trans*-2-aminomethylcyclopentanol and *cis*- and *trans*-2-hydroxymethylcyclopentylamine [4, 5].

It was found [4, 5] that N→O acyl migration reaction with retention mechanism is readily induced in the N-benzoyl derivatives of *cis*-2-aminomethylcyclopentanol and *cis*-2-hydroxymethylcyclopentylamine, whereas the corresponding *trans*-isomers react only at much higher temperatures and with inversion.

Considerable difference between the reactivity of the *cis*- and *trans*-cyclopentane derivatives was observed also in the oxazine formation reaction, which is discussed in this paper; under the usual conditions [1] cyclic products could be obtained only from the *cis*-aminoalcohols.

For the tetrahydrooxazines (7, 8) four conformations (19—22) are to be taken into consideration. In consequence of the high δ -values of the hydrogen atoms adjacent to the hetero atom, the hydrogen atoms seem to be equatorial with respect to the hetero ring. Thus conformations 19 and 20 are more probable than 21 and 22. However, it should be noted that the coupling constants J_{AX} and J_{BX} are small; therefore, though the preferred conformations are similar to those of the cyclohexane homologues (13, 15), the conformers will now be obviously less stable.

According to the fundamental papers of HENDRICKSON [12—14], there are four conformations of cycloheptane with nearly equal energy contents (Fig. 5). These are, in the order of increasing energies, the twist-chair (23) (0.0 kcal/mole), chair (24) (2.16 kcal/mole), twist-boat (25) (2.49 kcal/mole) and boat (26) (3.02 kcal/mole) conformations. For the above conformations BIXON and LIFESON [34] calculated the values: 0.0, 0.67, 2.64 and 2.40, respectively. ROBERTS *et al.* in a very recent paper [18] give the respective values as 0.0, 1.4, 2.4 and 2.7 kcal/mole.

These authors studied the temperature dependence of the NMR spectra of 4,4-difluoro-1,1-dimethylcycloheptane at low temperatures and found that the molecule existed predominantly in the twist-chair conformation. They made a very comprehensive study of the pseudorotation of cyclohexane derivatives, too. As known, the cycloheptane ring is flexible; the conformations are interconvertible *via* pseudorotation.

Though the supposition of a twist-chair form with the lowest energy content seems the most obvious [21], the discussion of a recent paper is based on the chair conformation [22], emphasizing that the differences in the NMR spectra are due to the configurations of the substituents, and not to a preferred conformation of the seven-membered ring.

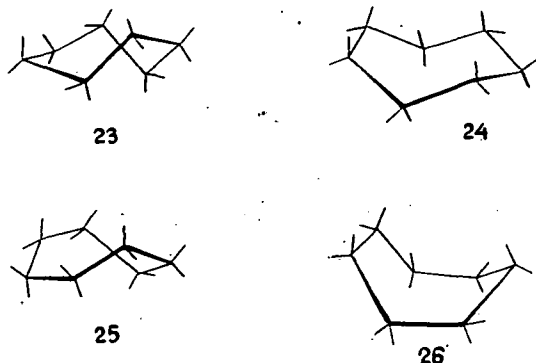


Fig. 5

In the twist-chair conformation three valence orientations, namely equatorial, isoclinal and axial, can be distinguished. The additional strain energy caused by the introduction of an axial methyl group in positions 2, 3 and 4 is 2.5, 3.0 and 1.5 kcal/mole, respectively [14, 23].

The energy contents of 1,2-dimethylcycloheptanes were also studied by isomerization [21]. The data calculated from the temperature dependence of the equilibrium constants ($\Delta H_{cis/trans} = 0.7$ kcal/mole and $\Delta S_{cis/trans} = 0.5$ e. u.) are consistent with the twist-chair form of cycloheptane. Though alkyl substituents cause some rigidity, the flexibility of the skeleton allows the substituents to occupy equatorial positions as far as possible. However, in 1,2-disubstituted *cis*-cycloheptane derivatives one of the substituents has to be in quasiaxial or isoclinal position. It can be deduced from the calculated data that the substituent in position 1 (isoclinal) is somewhat less favoured than in positions 2e, 3e or 4e.

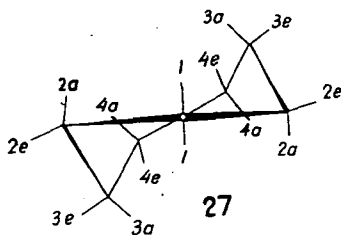


Fig. 6

MANN [21] determined the enthalpy levels of *cis*- and *trans*-dimethylcycloheptanes and of the dimethylcyclohexane isomers. BREDOW *et al.* [35] studied the temperature dependence of the NMR spectrum of 5,5-dimethyl-3,3,7,7-tetradeutero-1,2-dithiacycloheptane. The methylene signals split only at -57°C , and further details of this part of the spectrum appeared only at -110°C . These and similar NMR studies furnished valuable data concerning the pseudorotation.

The flexibility of the skeleton is also indicated by the fact that *trans*-cycloheptane-1,2-diol [19] gives an isopropylidene derivative. An early IR study [26] of *cis*- and *trans*-cycloheptane-1,2-diol showed torsional angles of 42° and 51° , respectively, for the OH groups. However, it is to be emphasized that there are only a few papers in the literature on 1,2-disubstituted cycloheptane derivatives evaluating the relative reactivity of *cis*- and *trans*-isomers on experimental basis.

The above circumstances called our attention to the investigation of the rate of hydrolysis of ethyl *cis*- and *trans*-cycloheptanol-2-carboxylate [36] and of the $\text{N} \rightarrow \text{O}$ acyl migration reaction of the *N*-benzoyl derivatives of the aminoalcohols 3–6. Con-

Table II

IR and NMR data of the tetrahydrooxazine derivatives 7—12

Compound	IR data ^{a)}			NMR data ^{b)}							OCHN
	NH	NO ₂		CHO	CHN	A	B	J _{AB}	J _{BX}	J _{AX}	
7	3305	1515	1350	4.2	—	3.39	3.13	15	1	0	5.10
8	3310	1515	1345	—	3.5	c.)	c.)	c.)	c.)	c.)	5.10
9	3300	1515	1345	4.15	—	3.3	3.1	15	—	—	5.25
10	3300	1510	1340	3.4	—	3.1	2.7	15	10	—	—
11	3300	1510	1350	—	3.4	c.)	c.)	c.)	c.)	c.)	5.20
12	3310	1515	1345	—	2.6	4.0	3.4	11	11	5	5.05

Note. a) ν in cm^{-1} b) Chemical shifts in δ ppm, coupling constants in Hz units. Solvent: CDCl_3 c) The CH_2 signal is a singlet because of the accidental coincidence of $\text{C}-4\text{H}^{\text{A}}$ and $\text{C}-4\text{H}^{\text{B}}$

d) 20 Hz

condensation of 3—6 with urea afforded [7] the pentamethylene-tetrahydrooxazinones. The pentamethylene-tetrahydrooxazines 9—12 are treated in this paper.

NMR data of the *cis*-tetrahydrooxazines 9 and 11 (Table II) showed that among the conformations which are possible in principle (28, 29 and 30, 31, respectively), 28 and 29 are predominant, where the hetero atom connected to the cycloheptane skeleton is axial, and the methylene group is equatorial.

These predominating conformations are in accordance with those of the tetra-methylene-tetrahydrooxazine derivatives investigated earlier (Fig. 3), where, in the

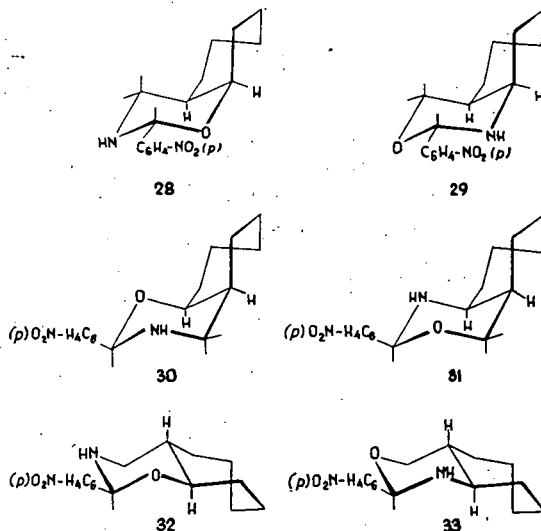


Fig. 7

preferred conformations (13, 15), the hetero atoms connected to the cyclohexane skeleton are also axial. Furthermore, tetrahydrooxazinones condensed with cycloheptane skeleton also show analogous conformations [7].

* * *

Financial support of this work by the Chemical Works CHINOIN Ltd., Budapest, is gratefully acknowledged. Thanks are due to Miss G. ÁBRAHÁM and Miss K. PESTI for taking part in some experiments, to Miss A. Víg for technical assistance, to Mrs. G. BARTÓK—BOZÓKI and Mrs. É. GÁCS—GERGELY for the microanalyses.

References

- [1] Bernáth, G., K. L. Láng, K. Kovács, L. Radics: *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **73**, 81 (1972).
- [2] Bernáth, G., K. Kovács, K. L. Láng: *Tetrahedron Letters* **1968**, 2713.
- [3] Bernáth, G., K. Kovács, K. L. Láng: *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **65**, 347 (1970).
- [4] Bernáth, G., K. L. Láng, Gy. Göndös, P. Márai, K. Kovács: *Tetrahedron Letters* **1968**, 4441.
- [5] Bernáth, G., K. L. Láng, Gy. Göndös, P. Márai, K. Kovács: *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **74**, 479 (1972).
- [6] Bernáth, G.: Lecture delivered at a meeting of the Committee for Alkaloid Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences, Balatonalmádi, 19 May, 1972. Cf.: Bruckner, Gy.: *Kémiai Közlemények (Budapest)* **38**, 137—185 (1972) and *ibid.* pp. 153—154.
- [7] Bernáth, G., Gy. Göndös, K. Kovács, P. Sohár: *Tetrahedron* **29**, 981 (1973).
- [8] Eliel, E. L., N. L. Allinger, S. J. Angyal, G. A. Morisson: *Conformational Analysis*, Interscience-Wiley, New York 1965.
- [9] Hanack, M.: *Conformational Theory*, Academic Press Inc., New York, 1965.
- [10] Bucourt, R.: *Bull. soc. chim. France* **1964**, 2080.
- [11] Buys, H. R.: *Conformational Investigations on Five-Membered Ring Compounds*. Thesis. Rijks University, Leiden. Bronder-Offset, Rotterdam, 1968 and references cited therein.
- [12] Hendrickson, J. B.: *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 4537 (1961).
- [13] Hendrickson, J. B.: *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 4854 (1964).
- [14] Hendrickson, J. B.: *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 7036, 7043, 7047 (1967).
- [15] Tochtermann, W.: Konformative Beweglichkeit von Siebenring-Systemen. In: *Fortschritte der Chemischen Forschung—Topics in Current Chemistry*. Band 15, Heft 3.: *Dynamic Stereochemistry*, pp. 378—444. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York.
- [16] Allinger, N. L., M. T. Tribble: *Tetrahedron* **28**, 1191 (1972), and earlier references cited therein.
- [17] Crabb, T. A., R. F. Newton: *J. C. S. Perkin II* **1972**, 1920.
- [18] Glazer, E. S., R. Knorr, C. Ganter, J. D. Roberts: *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 6026 (1972).
- [19] Christian, W. R., C. J. Gogek, C. B. Purves: *Can. J. Chem.* **29**, 911 (1951).
- [20] Kuhn, L. P.: *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 4323 (1954).
- [21] Mann, G., M. Mühlstädt, R. Müller, E. Kern, W. Hadeball: *Tetrahedron* **24**, 6941 (1968).
- [22] Baumann, H., H. Möhrle, A. Dieffenbacher: *Tetrahedron* **25**, 135 (1969).
- [23] Stoddart, J. F.: *Stereochemistry of Carbohydrates*. Wiley-Interscience, New York, 1971. p. 106.
- [24] Fodor, G., É. Fodor-Varga, Á. Furka: *Croatica Chim. Acta* **29**, 303 (1957).
- [25] Allinger, N. L., Coke, J. L.: *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 4080 (1958).
- [26] Kuhn, L. P.: *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 4323 (1954).
- [27] Altona, C.: Geometry of Five-Membered Rings. In: *Conformational Analysis, Scope and Present Limitations* (Ed.: G. Chirudoglu). Acad. Press, New York, London, 1971, p. 1.
- [28] Altona, C., H. R. Buys, E. Havinga: *Rec. Trav. Chim.* **85**, 973 (1966).
- [29] Romers, C., C. Altona, H. R. Buys, E. Havinga: *Geometry and Conformational Properties of Some Five- and Six-Membered Heterocyclic Compounds Containing Oxygen or Sulfur*. In: *Topics in Stereochemistry*, Vol. 4. (Eds.: E. L. Eliel, N. L. Allinger), Wiley-Interscience, New York, 1969, p. 39.
- [30] Boyd, R. H.: *J. Chem. Phys.* **49**, 2573 (1968).
- [31] See: ref. [27] footnote on p. 7.
- [32] Bernáth, G., M. Svoboda: *Tetrahedron* **28**, 3475 (1972).

- [33] *Bernáth, G.*: to be published.
 [34] *Bixon, M., S. Lifson*: Tetrahedron **23**, 769 (1967).
 [35] *Bredov, K. von, H. Friebolin, S. Kabuss*: Die konformative Beweglichkeit der gesättigten Siebenringverbindungen. Ringinversion, Version und Pseudorotation des 5,5-Dimethyl-3,3,7,7-tetradeuterium-1,2-dithiacycloheptans. In: Conformational Analysis. Scope and Present Limitations (Ed.: G. Chiurdoglu). Academic Press, New York, London, 1971, p. 51.
 [36] *Bernáth, G., Gy. Göndös, P. Sohár, K. L. Láng, L. Gera, A. Pál*: to be published.

СТЕРЕОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ XVIII. ЦИКЛИЧЕСКИЕ
 АМИНОСПИРТЫ И РОДСТВЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ XIX.
 СИНТЕЗ И ЯМР СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ *ЦИС*- И
ТРАНС-ПЕНТАМЕТИЛЕНТЕТРАГИДРО-1,3-ОКСАЗИНОВ

Г. Бернат, Дь. Гендеш, Л. Гера, М. Терек, К. Ковач, П. Шогар

Получены 5,6-*цис*-триметилен-2-(*n*-нитрофенил)-тетрагидро-1,3-оксазин (7) и 4,5-*цис*-триметилен-2-(*n*-нитрофенил)-тетрагидро-1,3-оксазин (8) реакцией взаимодействия *цис*-2-аминометилциклопентанола (1) с *цис*-2-гидроксиметилциклопентиламином (2) и *n*-нитро-бензальдегидом. Получены 5,6-*цис*- и 5,6-*транс*-пентаметилен-2-(*n*-нитрофенил)-тетрагидро-1,3-оксазин (9, 10) и 4,5-*цис*- и 4,5-*транс*-пентаметилен-2-(*n*-нитрофенил)-тетрагидро-1,3-оксазин (11, 12) конденсацией *цис*- и *транс*-2-гидроксиметилциклопентанола (3, 4) и *цис*- и *транс*-2-гидроксиметилциклопентиламином (5, 6) и *n*-нитро-бензальдегидом. На основании ЯМР спектров можно прийти к заключению, что как в ряду триметилена, так и пентаметилена в более стабильной конформации *цис* изомеров атом водорода, присоединяющийся к гетероциклу в соседстве с гетероатомом, находится в экваториальном положении к гетероциклу, т. е. в случае производных *цис*-триметилена (7, 8) конформации 19 и 20 более вероятны, чем 21 и 22. Далее, в случае производных *цис*-пентаметилена (9, 11), более вероятны конформации 28 и 29, чем 30 и 31.



STEROID-PROTEIN CONJUGATES. I

Preparation and Characterization of Conjugates of Bovine Serum Albumin with Aldosterone, Hydrocortisone, Progesterone, Testosterone, Oestradiol and Oestriol

By

B. PENKE, P. PALLAI and K. KOVÁCS

Institute of Organic Chemistry, Attila József University, Szeged, Hungary

(Received January 10, 1973)

BSA conjugates with aldosterone, hydrocortisone, progesterone, testosterone, oestradiol and oestriol were synthesized for radioimmunoassay studies.

The most useful and most sensitive method for determining small quantities of polypeptide and steroid hormones is the radioimmunoassay. Usually, these hormonal compounds with molecular weight below 1000 are not immunogenic *per se*. (The smallest peptide hormone which has been shown to be immunogenic is vasopressin, MW=1080.) However, LANDSTEINER showed that certain small molecules (haptens), when covalently linked to macromolecules (such as bovine serum albumin, BSA) become antigenic, provoking the production of antibodies. Thus steroid haptens bound covalently to proteins may be used as artificial antigens which are able to elicit the formation of antibodies with specificity not only for the protein but also for the particular steroid. The determination of the steroid hormones by radioimmunoassay is based on the reversible bonding of these specific antibodies with the steroids.

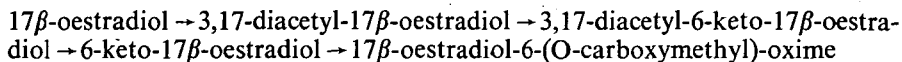
For the synthesis of steroid-BSA antigen conjugates, steroid derivatives suitable for covalent bonding with the proteins were synthesized. (The formation of stable peptide bonds is the most suitable, as these are not subject to decomposition even *in vivo* under the conditions of immunization.) To this effect, steroid derivatives containing a carboxyl group had to be synthesized.

The steroid derivatives coupled to BSA are shown in Fig. 1.

The synthesis of aldosterone-21-hemisuccinate (I) and hydrocortisone-21-hemisuccinate (II) was referred to in our earlier papers [1, 2]. Both derivatives can be obtained with good yield by the methods of ERLANGER [3] and BUZBY [4], respectively, by reacting succinic anhydride and the corresponding steroid. (The synthesis of I is only mentioned in literature; to our knowledge, no detailed description has been published.) The secondary and tertiary hydroxyl groups in position 11 and 17 are not susceptible of acylation under the above conditions [5].

III and IV were obtained by reacting phosgene with 11-hydroxy-progesterone and testosterone, respectively, in toluene or dioxane. Testosterone-17-chloroformate formed quantitatively in some hours, whereas the progesterone derivative (IV) could not be obtained with good yield in a reaction time shorter than 24–36 hours. Both chloroformates are fairly stable crystalline compounds.

V was synthesized with the methods of ERLANGER [3] and ABRAHAM [5], respectively. To obtain better yields, in this case, as well as for the synthesis of VI and VII, (O-carboxymethyl)-hydroxylamine was used in 6-fold excess; thus we succeeded in producing V with 80% yield. This is in good accordance with ABRAHAM's results [5]. The synthesis of VI was based on the following reaction scheme:



VII was synthesized in an analogous way, starting from oestriol-triacetate. The step of poorest yield in both syntheses is the formation of the 6-keto group.

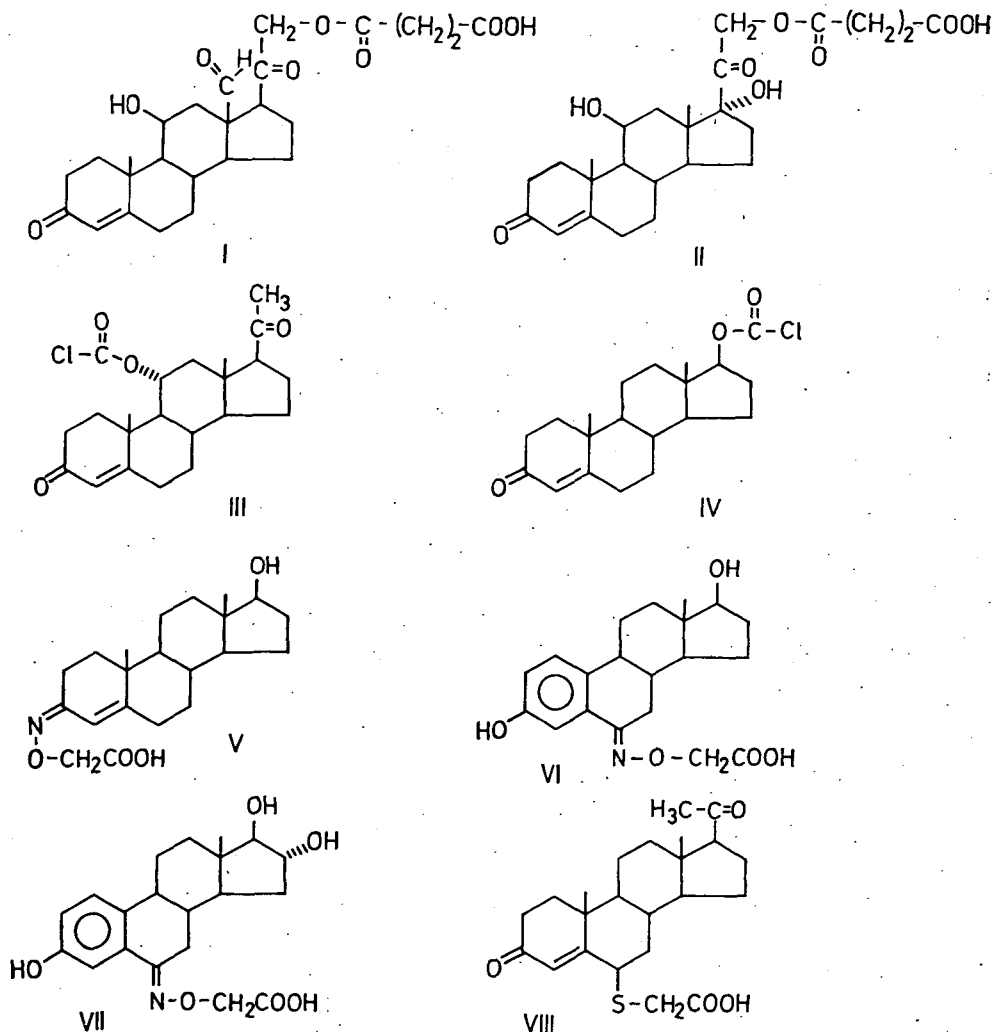


Fig. 1. Steroid derivatives used for the preparation of steroid-protein conjugates.

This is carried out by CrO_3 oxidation in acetic acid [6, 7]; the reaction proceeds with the formation of great quantities of by-products. For the purification of the rough product, DEAN *et al.* [8] used silicagel column chromatography. This method was found to be the most suitable for the purification of VI and VII in our experiments, too. Unfortunately, yields of the pure products are not given in the papers of either DEAN [8] or LINDNER *et al.* [9]. KUSS and GOEBEL [10] reacted 6-oxo-oestriol with (O-carboxymethyl)-hydroxylamine without purification, and purified only the end-product VII on Sephadex G-25 column, without giving the yield of the pure product. According to our experience, VI and VII were obtained with 7–8% yield, calculated for the starting quantities of oestradiol and oestriol. This rather poor yield may be explained by the by-products formed in the CrO_3 -oxidation step.

VIII was obtained by the following reaction scheme:

progesterone \rightarrow 6-bromo-progesterone \rightarrow progesterone-6-(carboxymethylene)-thioether

6-bromo-progesterone was isolated with a comparatively poor yield, whereas the formation of the thioether resulted to be better than in the literature [9].

The chloroformates III and IV were coupled to BSA by the Schotten-Baumann method [3]; for the other steroid derivatives the mixed anhydride method was used. The hapten/protein molar ratio was 1:1 in each case. To obtain mixed anhydride, isobutyl-chloroformate and N-methyl-morpholine were used; the formation of the mixed anhydride proceeds in dioxane at 10 °C in 30–60 sec. This reaction time,

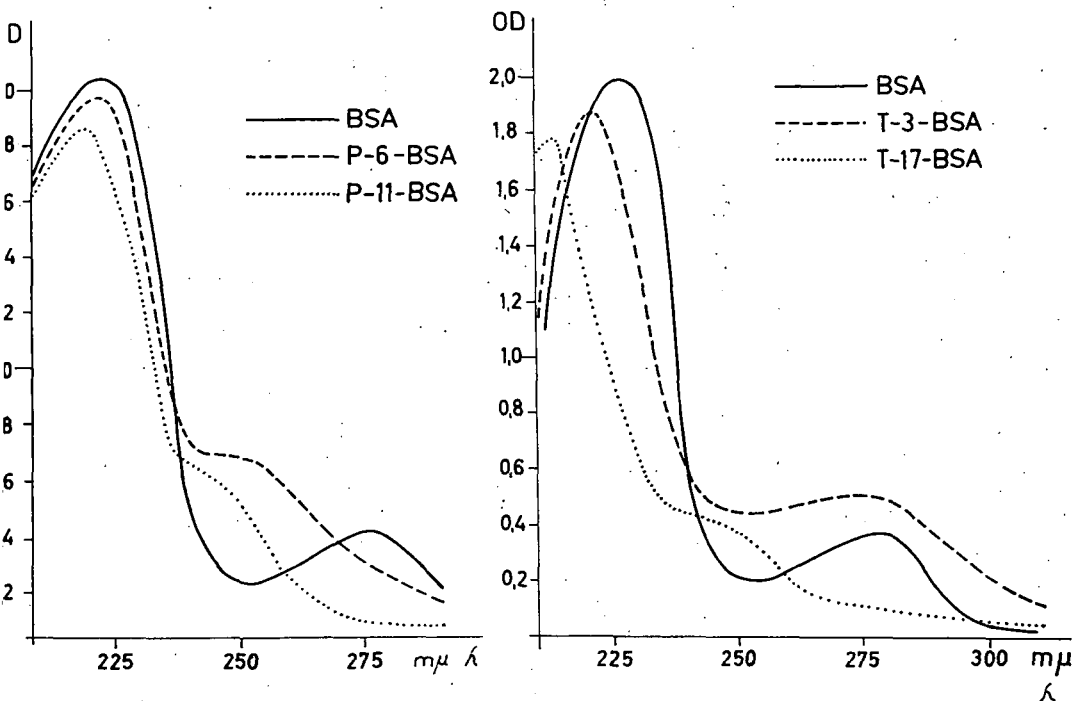


Fig. 2. a, b

much shorter than that found in literature, has the advantage of avoiding hydrolysis of the mixed anhydride and occasional racemization [11].

The by-products of low molecular weight were separated from the reaction mixture by dialysis; the antigens were lyophilized, the quantity of the coupled steroids was determined by Van Slyke N-analysis. The purity of antigens was tested by UV spectrophotometry and electrophoresis. The UV-spectra are to be seen in Figs. 2a, 2b and 2c.

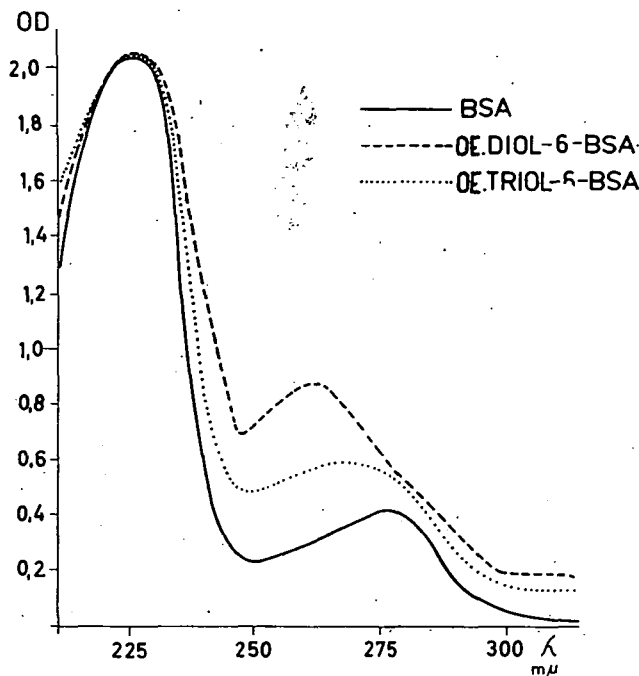


Fig. 2a—c. UV-spectra of BSA-steroid conjugates in 0.05 M Tris buffer. BSA = bovine serum albumin; P-6-BSA = progesterone-6-BSA, P-11-BSA = progesterone-11-BSA, T-3-BSA = testosterone-3-BSA, T-17-BSA = testosterone-17-BSA, OE.DIOL-BSA = oestradiol-6-BSA, OE.TRIOL-BSA = oestriol-6-BSA. Concentrations: in Fig. 2a—b. 10^{-6} M; in Fig. 2c 5×10^{-7} M.

According to our calculations, the conjugates contain 20—30 steroid haptens in a BSA molecule; their isoelectric points are in the pH range 4.5—4.6. (The isoelectric point of the starting BSA is at pH 4.8).

The biological investigations are still in course; it can be stated, however, that all steroid conjugates exert a good antigen effect. (The BSA-conjugates of I and II are already used in medical practice for determination of aldosterone and cortisol.) As the functional groups of the rings A and D in the BSA-conjugates of the compounds III and VI to VIII are unchanged, on the base of the theory of MIDGLEY and NISWENDER [12], their antigenic properties can be expected to be better than those of the aldosterone- and cortisol-antigens [1, 2] already investigated in detail.

Experimental

UV-spectra were measured with an UNICAM-800 spectrophotometer. The solvent mixtures used for thin layer chromatography on silicagel were as follows:

1. CHCl_3 —methanol¹—acetic acid 85:10:5
2. CHCl_3 —ethanol 9: 5
3. CHCl_3 —acetone 9:..
4. CHCl_3 —acetone 7:3
5. CHCl_3 —methanol—acetic acid 70:30:2
6. CHCl_3 —methanol—acetic acid 80:20:2
7. CHCl_3 —acetone—acetic acid 90:10:1
8. ethyl acetate—hexane 1:4

(The mixture used is denoted by a superscript in the respective R_f values). For electrophoresis, acetate buffer pH 4.5 (0.1 M) and phosphate buffer pH 7.4 (0.05 M) were used.

Aldosterone-21-hemisuccinate (I)

190 mg aldosterone and 190 mg succinic anhydride was reacted in 3 ml pyridine at room temperature for 24 hrs. The reaction mixture was poured into 50 ml 2N HCl and stirred for 1 hour; I separated as crystalline product (182 mg). Recrystallization from methanol—ether yielded 150 mg (60%) pure I, mp. 194—196 °C. $R_f^1 = 0.80$, $R_f^2 = 0.15$. $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{O}_8$ (460.52). Calc.: C 65.18; H 6.91. Found: C 64.94; H 5.68%.

Hydrocortisone-21-hemisuccinate (II)

was synthesized in a similar way; on acidification II immediately separated as an amorphous form. Solving the rough product in ethyl acetate, II was extracted with NaHCO_3 soln.; acidification of the NaHCO_3 phase (pH ~3) yielded 75% pure II, m.p. 171—172 °C. $R_f^1 = 0.75$, $R_f^2 = 0.20$. $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{O}_8$ (462.53) Calc.: C 65.03; H 7.01. Found: C 64.78; H 6.89%.

Progesterone-11-chloroformate (III)

500 mg 11- α -hydroxy-progesterone was dissolved in 5 ml CHCl_3 , then phosgene was led into this solution for 1 hour. After 24 hours standing N_2 was bubbled through the mixture for 30 min and the solvent evaporated *in vacuo*. The crystalline residue was recrystallized from acetone; yield 300 mg (59%), $R_f^1 = 0.65$. $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Cl}$ (390.9) Calc.: C 67.43; H 7.2. Found: C 67.70; H 6.95%.

Testosterone-17-chloroformate (IV)

was synthesized from 500 mg testosterone like III. The product obtained was a semi-crystalline solid; yield 90%; m.p. about 55 °C. $R_f^1 = 0.60$; $R_f^2 = 0.75$. $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{Cl}$ (350.9) Calc.: C 68.46; H 7.76. Found: C 68.15; H 7.38%.

Testosterone-3-(carboxymethyl)-oxime (V)

500 mg (1.75 mmole) testosterone was reacted with 1.5 g (12 mmole) (O-carboxymethyl)-hydroxylamine in a mixture of 25 ml ethanol and 6 ml 2*N* NaOH under reflux for 2 hours. After cooling, the solution was diluted with 2 vol. water and acidified at 0°C with 3*N* HCl to pH 3.0, and the product separated was extracted three times with ethylacetate. V was washed out from the combined ethyl acetate phases with 5% NaHCO₃ solution. Acidifying the NaHCO₃ phases (pH ~2) at 0°C, V was extracted with ethylacetate. The organic phase was washed with brine, dried, and on evaporation gave 480 mg (75%) colorless crystals of V; m.p. 178—180°C (Lit [3] 179—181°C) $R_f^2=0.95$. C₂₁H₃₁O₄N (321.2). Calc.: C 69.81; H 8.59. Found: C 69.95; H 8.70%.

6-Keto-17β-oestradiol-diacetate

was prepared by the method of SNEDDON [8]. From 6 g 17β-oestradiol-diacetate 6.5 g rough product was obtained and purified on silicagel column, using the following solvent gradient: CHCl₃-petroleum ether 1:4, CHCl₃-ethylacetate-petroleum ether 1:1:8 and ethyl acetate-petroleum ether 1:4, to yield 840 mg (13%) pure 6-keto-17β-oestradiol-diacetate, m.p. 174—175°C (Lit [8] 173.5—175°C) $R_f^6=0.5$.

17β-Oestradiol-6-(carboxymethyl)-oxime (VI)

a) 6-Keto-oestradiol was prepared by the method of DEAN and EXLEY [10]. From 840 mg 6-keto-17β-oestradiol-diacetate 360 mg (55%) pure product was obtained, m.p. 280—82°C; $R_f^6=0.1$; $R_f^7=0.9$.

b) 314 mg (1.2 mmole) 6-keto-oestradiol dissolved in a mixture of 10 ml ethanol, and 3 ml 2*N* NaOH was refluxed with 750 mg (6 mmole) (O-carboxymethyl)-hydroxylamine-hydrochloride. After cooling, 50 ml ether was added and the solution extracted with 3 × 50 ml 5% Na₂CO₃. The collected aqueous phase was acidified and extracted with 3 × 50 ml ethyl acetate. The product obtained by drying and evaporating the combined extracts was recrystallized from acetone, giving 250 mg (58%) pure VI; m.p. 199—200°C. C₂₀H₂₅O₅N (359.4). Calc.: C 66.83; H 7.01. Found: C 66.50; H 7.11%.

6-Keto-oestriol-triacetate

was synthesized from 3 g oestriol-triacetate as described 6-keto-oestradiol-diacetate, giving 3.5 g rough product. Purification by column chromatography on silicagel yielded 440 mg (14.5%) pure product, m.p. 137—139°C, $R^3=0.55$.

Oestriol-6-(carboxymethyl)-oxime (VII)

a) 6-Keto-oestriol was obtained in a similar way as 6-keto-oestradiol. Hydrolysis of 440 mg 6-keto-oestriol-triacetate gave 230 mg (71%) 6-keto-oestriol, m.p. 238—240°C; $R_f^3=0.35$.

b) VII was prepared from 230 mg 6-keto-oestriol to the analogy of VI; yielded 160 mg pure VII, m.p. 220—222°C, $R_f^7=0.50$. C₂₀H₂₅O₆N (375.4). Calc.: C 63.98; H 6.71. Found: C 64.20; H 6.85%.

Progesterone-6-(carboxymethylene)-thioether (VIII)

a) 6-Bromo-progesterone was prepared according to [13]. From 1 g progesterone 0.47 g rough product was obtained and recrystallized from a mixture of acetone and hexane, giving 0.356 g pure 6-bromo-progesterone (30%), m.p. 143—145 °C, $R_f^2=0.7$.

b) VIII was prepared by the method of LINDNER and PEREL [11], refluxing the mixture of 314 mg 6-bromo-progesterone and 100 mg anhydrous thioglycolic acid in a solution of 1.2 ml methanol and 120 mg KOH for 2 hours. Working up the reaction mixture gave 168 mg (52%) pure VIII, m.p. 148—150 °C, $R_f^2=0.12$. $C_{23}H_{32}O_4S$ (404.58). Calc.: C 68.22; H 7.97. Found: C 67.93; H 8.09%.

Preparation of steroid-protein conjugates

a) To a solution of 1.40 g (0.02 mmole) of bovine serum albumin in 30 ml water, 20 ml dioxane and 1.4 ml *N* NaOH solution of 1 mmole of testosterone 17-chloroformate (IV) or progesterone-11-chloroformate (III) in 15 ml dioxane was added, with stirring at 0 °C in 30 minutes. During the reaction an additional 0.8 ml *N* NaOH was added dropwise, to maintain the pH above 7.0. Stirring and cooling were continued for 3 hours. The solution was dialyzed overnight against running water and brought to pH 4.6 with *N* HCl. The conjugate precipitated and, after storage in a refrigerator for 24 hours, was collected by centrifugation. After washing with water, it was dissolved in water by adding a small quantity of $NaHCO_3$. The clear solution was lyophilized, yielding 1.30—1.40 g of conjugate. Analysis see Table I.

Table I
N-analysis values of the steroid BSA-conjugates

Conjugate	Assumed mol. weight (20 to 30 of the 60 NH ₂ groups substituted)	Calculated (with 10% H ₂ O cont.)		Found	
		NH ₂ -N	total N	NH ₂ -N	total N
Aldosterone-21-BSA	80 330 (30)	0.47	12.23	0.46	11.85
Cortisol-21-BSA	80 350 (30)	0.47	12.48	0.47	12.13
Progesterone-11-BSA	78 100 (25)	0.64	12.65	0.68	12.82
Testosterone-17-BSA	76 900 (25)	0.68	12.80	0.71	13.01
Testosterone-3-BSA	80 350 (30)	0.47	13.02	0.48	12.85
Oestradiol-6-BSA	81 550 (30)	0.45	12.86	0.47	12.93
Oestriol-6-BSA	82 000 (30)	0.44	12.73	0.42	12.68
Progesterone-6-BSA	77 100 (20)	0.71	12.91	0.69	13.02

b) 1 mmole of steroid derivative containing a free carboxyl group (as hemisuccinate I and II, as (O-carboxymethyl)-oxime V to VII and as carboxymethylene-thioether VIII, respectively) and 1 mmole *N*-methyl-morpholine were dissolved in 10 ml dioxane. This solution was cooled, and reacted with 1 mmole (0.13 ml) isobutyl-chlorocarbonate for 30—60 sec. Then the whole mixture was added in a single portion to a stirred, cooled solution of 1.40 g (0.02 mmole) bovine serum albumin dissolved in a mixture of 40 ml water, 30 ml dioxane and 1.5 *N* NaOH (pH 8.5). Stir-

ring and cooling were continued for 3 hours keeping the pH at 7.5 by the addition of *N* NaOH. The solution was then dialyzed against running water for 12 hours, the pH adjusted to 4.5 with *N* HCl, the resulting precipitate collected by centrifugation after storing in a refrigerator overnight. The steroid-BSA conjugate was redissolved in 50 ml water and the pH was adjusted to 7.5 with solid NaHCO_3 , dialyzed against distilled water and lyophilized, yielding about 1.3—1.4 g of conjugate. Analysis see Table I.

References

- [1] Vecsey, P., B. Penke, A. Joumaah: *Experientia* **28**, 622 (1972).
- [2] Vecsey, P., B. Penke, R. Katzy, L. Baek: *Experientia* **28**, 1104 (1972).
- [3] Erlanger, B. F. et al.: *J. Biol. Chem.* **228**, 713 (1957).
- [4] Buzby, G. C. Jr. et al.: *J. Med. Chem.* **10**, 199 (1967).
- [5] Abraham, G. E., P. K. Grover: *Principles of Competitive Protein-Binding Assays*, Lippincott, Philadelphia 1971, p. 140.
- [6] Marrion, G. F., F. Sneddon: *Biochem. J.* **74**, 430 (1960).
- [7] Longwell, B., O. Wintersteiner: *J. Biol. Chem.* **133**, 219 (1940).
- [8] Dean, P. D. G. et al.: *Steroids* **18**, 593 (1971).
- [9] Lindner, H. R. et al.: *Steroids* **19**, 357 (1972).
- [10] Kuss, E., R. Goebel: *Steroids* **19**, 509 (1972).
- [11] Anderson, G. W. et al.: *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 5012 (1967).
- [12] Midgley, A. R., G. D. Niswender: *Acta Endocrinol. Suppl.* **147**, 320 (1970).
- [13] Sondheimer, F., S. Kaufmann: *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 4712 (1953).

СТЕРОИД — ПРОТЕИН КОНЬЮГАТЫ. I. СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА BSA — КОНЬЮГАТОВ АЛЬДОСТЕРОНА, ГИДРОКОРТИЗОНА, ПРОГЕСТЕРОНА, ТЕСТОСТЕРОНА, ЭСТРАДИОЛА И ЭСТРИОЛА

Б. Пэнкэ, П. Паллаи, К. Ковач

Синтезированы и исследованы с целью радиоиммунэссэя BSA — конъюгаты стероидов, перечисленные в названии статьи.

INVESTIGATIONS ON THE STABILITY OF THE N^{im}-BOC* PROTECTING GROUP OF HISTIDINE

By

B. PENKE, GY. DOMBI and K. KOVÁCS

Institute of Organic Chemistry, Attila József University, Szeged

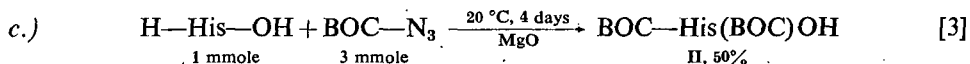
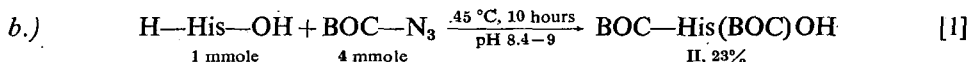
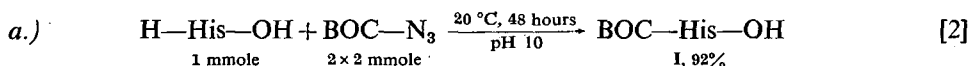
(Received January 10, 1973)

The optimal conditions of synthesizing N^α, N^{im}-di-*t*-butyloxycarbonyl-histidine were elaborated and the stability of the N^{im}-BOC protecting group was studied under the conditions of solid phase peptide synthesis. According to our results, the conditions for using this protecting group are rather restricted.

In the solid phase peptide synthesis, the nitrogen of the histidine imidazole has to be protected in a suitable way. The protecting group should satisfy the following requirements: ready availability, stability to the removal conditions of the N-protecting groups in the solid phase peptide synthesis, and selective removal of the protecting group without racemization.

YAMASHIRO *et al.* [1] used N^α-BPOC-N^{im}-BOC histidine and N^α, N^{im}-di-BOC-histidine (II) for synthesizing a sequence of human growth hormone (HGH). As the literature gives contradictory data concerning the synthesis of II and the stability of the N^{im}-BOC protecting group, it seemed justified to clear up these problems in a series of experiments.

According to literature [1—3], histidine and *t*-butyloxy-carbonyl-azide were brought into reaction, giving the following results under the conditions used:



Our experiments showed that the divergences between the quoted data could be explained by the sensibility of the N^{im}-BOC protecting group to higher temperatures and to basicity of the medium. Under the conditions given in [2] II always forms in small quantities, but at the pH value used it hydrolyses to I. Indeed, II can be obtained with the best yield by the method of FRIDKIN [4] in consequence

* The abbreviations used conform with the standards of IUPAC-IUB. BPOC=biphenyl-isopropyl-oxycarbonyl.

of the comparatively low temperature (20 °C) and the low basicity of the medium (MgO). YAMASHIRO's method gives **II** with a yield of only 20–25%; thus the increased temperature and basicity prove to be unfavourable for the reaction.

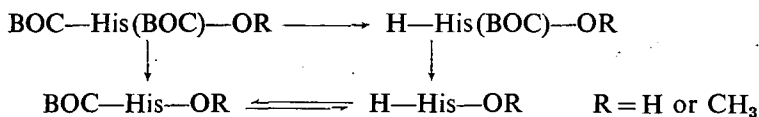
Similarly contradictory data are found in literature concerning the synthesis of **III** and **IV**. SCHRÖDER and GIBIAN[5] considered the oil obtained by the reaction of histidine methylester and BOC-azide as pure **III**, because it transforms with hydrazinehydrate into homogeneous BOC-histidine-hydrazide. According to WÜNSCH and ZWICK [6] the product formed by the reaction of histidine methylester and 2 equiv. BOC-azide consists of a mixture of **III** and **IV**, which they were able to separate by fractional crystallization. Our results show — in good accordance with HANFORD *et al.* [7] — that by the reaction of histidine methylester and 1 equiv. BOC-azide both **III** and **IV** are formed; they can be easily separated by column chromatography on silicagel.

After synthesizing compounds **I**–**IV**, we have studied the stability of both BOC-protecting groups of histidine under various reaction conditions. Our results can be summarized as follows:

1a). Trifluoroacetic acid (100%, 90% and 50% in CH_2Cl_2) splits both N^α - and N^{im} -BOC protecting groups of histidine quantitatively, without by-products, in 10 to 15 min.

1b). 2*N* HBr in acetic acid splits both N^α - and N^{im} -BOC groups totally in 10 to 15 min, giving, however, significant quantities of N^{im} -acetyl-histidine methylester from **III** and **IV** as by-product. Addition of 20 to 30% water to the reaction mixture prevents this acetylation.

1c). The N^α -BOC group of **I**–**IV** is cleaved with *N* HCl in acetic acid in about 60 min. The cleavage of the N^{im} -BOC protecting group of **II** and **IV** is only partial in this time, but from **II** also **I**, from **IV** also **III** are formed and the cleavage reaction is not completed even in 24 hours. The following reactions and equilibrium may be supposed:



Formation of N^{im} -BOC-histidine and N^{im} -BOC-histidine methylester can be demonstrated by thin layer chromatography.

2a). By hydrolysis both **III** and **IV** are converted into **I**. The N^{im} -BOC group is sensible to bases to a degree, that in a buffer solution of pH 9.2 **IV** transforms quantitatively into **III** in an hour. (At pH 8 no hydrolysis of the N^{im} -BOC group occurs.)

2b). The N^{im} -BOC protecting group is also cleaved by primary amines. Thus from **IV** with equiv. benzylamine at 20 °C **III** and about 5% *N*-benzyl-carbamic acid *t*-butylester, with equiv. *n*-butylamine **III** and 10% *N*-*n*-butyl-carbamic acid *t*-butylester are formed. Amino acid esters and amino acid amides split N^{im} -BOC group very slowly. **IV** transforms with NH_3 in methanol into N^α -BOC-histidine amide, with hydrazine hydrate to BOC-His- N_2H_3 [5, 6], by splitting off the N^{im} -BOC protecting group.

3. The N^{im} -BOC group is sensitive to higher temperatures, so about the half of **IV** transforms into **III** in 10% methanolic solution by refluxing for 1 hour. This,

as well as the sensitivity to bases mentioned above, may explain the failure in synthesizing **III** and **IV**, and the unexpectedly low yields [1]. Summing up our results, it can be stated that N^α,N^{im}-di-*t*-butyloxycarbonyl-histidine (**II**) can be obtained with good yield only at room temperature and at pH 7.5–8.5. The cleavage of the N^α-BOC group is not selective, acidolysis also splits the N^{im}-BOC group partially or totally. This group is sensitive to nucleophilic attack, too, therefore under the reaction conditions of the solid phase peptide synthesis — during and after the neutralization step — it can react also with the N-terminal amino group by transforming it to a BOC-product. A further problem in the solid phase peptide synthesis is the forming of N^{im}-aminoacyl derivatives of histidine, mentioned in [1], as the N^{im}-BOC group is split by any kind of acidolysis step. Therefore the N^α-BOC-N^{im}-trityl-histidine [2] and/or N^α-BOC-N^{im}-dinitrophenyl-histidine [8] are to be used for synthesizing the ACTH sequence 5–10. This synthesis shall be dealt with in a further paper.

Experimental

Melting points were measured by a BOETIUS "Mikroheiztisch"; the values given are uncorrected. IR spectra were measured with a Unicam SP 200 spectrophotometer.

For thin layer chromatography Silicagel G (Merck) adsorbent was applied in a layer thickness of 0.25 mm. The following solvent systems were used:

System A.: *n*-butanol—acetic acid—water 4:1:1

System B.: ethylacetate—pyridine—acetic acid—water 60:20:6:11

N^α-*t*-Butyloxycarbonyl-*L*-histidine (**I**) and *N*^α,N^{im}-di-*t*-butyloxycarbonyl-*L*-histidine (**II**)

a) From 24.2 g (100 mmole) *L*-histidine hydrochloride by the method of FRIDKIN [4] 14.2 g (40 mmole) **II**, m.p. 155–157 °C (DCHA-salt) was obtained. In this reaction also **I** forms; it can be separated from **II** by chromatography on silicagel column, with system B as solvent.

b) By the method of YAMASHIRO [1], from 15.5 g (100 mmole) *L*-histidine, 9.05 g (25%) **II** was obtained; m.p. 154–157 °C (DCHA-salt). From the aqueous phase, after evaporation (pH 5.6) and extraction with ethanol, 3.5 g (13.7%) **I** could be separated, m.p. 178–180 °C.

c) The method of LOSSE [2] yielded 9.1 g (51.2%) **I** from 7.5 g (50 mmole) *L*-histidine.

N^α-*t*-Butyloxycarbonyl-*L*-histidine methylester (**III**) and *N*^α,N^{im}-di-*t*-butyloxycarbonyl *L*-histidine methylester (**IV**)

III and **IV** were synthesized as described by SCHRÖDER and GIBIAN [5], from 48.4 g (200 mmole) *L*-histidine methylester-dihydrochloride. A mixture of **III** and **IV** was obtained in the form of an amorphous solid; the components were separated by chromatography on silicagel column. 13.0 g (17.6%) **IV** was eluted with CHCl₃—acetone 7:3, and then 12.6 g (24%) **III** with CHCl₃—methanol 9:1. **III**: m.p. 121–122 °C, $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 3460 (NH), 2970 (CH), 1750 and 1700 (C=O), 1680 (urethane), 1390 and 1360 (*t*-butyl), 1150 cm⁻¹ (CO) (broad) R_f^A 0.50, R_f^B 0.75. Anal.: C₁₂H₁₆N₃O₄

(269.32); Calc.: 53.52 H 7.11 Found: C 53.30 H 6.93. **IV**: m.p. 127—128 °C, $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 9390 (NH), 2980 (CH) 1760 and 1710 (C=O), 1695 (urethane) 1385 and 1340 (*t*-butyl) 1160 (broad) (CO) cm^{-1} ; R_f^A 0.65, R_f^B 0.95. Anal.: $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{N}_8$ (369.43) Calc.: C 55.27 H 7.37 Found: C 55.52 H 7.14.

Reaction of compounds I—IV with trifluoroacetic acid

Compounds **I—IV** (50 mg each) were reacted with 1 ml trifluoroacetic acid (100%; 90% and 50%, respectively, in CH_2Cl_2). Samples were taken from the reaction mixtures in 5 min intervals and the cleavage of the protecting group determined by thin layer chromatography. After 10—15 min reaction time the BOC protecting groups of **I—IV** were quantitatively split off, evaporation of the mixtures and addition of ether gave from **I** and **II** histidine trifluoroacetate (hygroscopic crystals, R_f^A 0.10, R_f^B 0.05); from **III** and **IV** histidine methylester-di-trifluoroacetate (m.p. 112—115 °C, recrystallized from ethanol—ether, R_f^A 0.25, R_f^B 0.10).

Reaction of compounds I—IV with 2N HBr in acetic acid

a) 50 mg **I—IV** were reacted with 1 ml 2N HBr in acetic acid. The progress of the reaction was followed as described above. After 10—15 min the BOC protecting groups were split off. From **I** and **II**, beside histidine-hydrobromide (R_f^A 0.10, R_f^B 0.05), also a small quantity of N^{im} -acetyl-histidine (R_f^A 0.25, R_f^B 0.15); from **III** and **IV**, beside histidine methylester-dihydrobromide (m.p. 199—200 °C, R_f^A 0.20, R_f^B 0.10), a considerable amount of N^{im} -acetyl-histidine methylester (R_f^A 0.50, R_f^B 0.40) were obtained. The acetylated histidine derivatives could be isolated from reaction mixtures by ethereal precipitation of the hydrobromides. Identification of the N^{im} -acetyl-histidine derivatives was based on the respective R_f values and IR spectra.

b) The same reaction in the presence of 30% water yielded from **I** and **II** only histidine-hydrobromide, from **III** and **IV** only histidine methylester-dihydrobromide; no traces of acetylated derivatives were found.

Reaction of compounds I—IV with N HCl in acetic acid

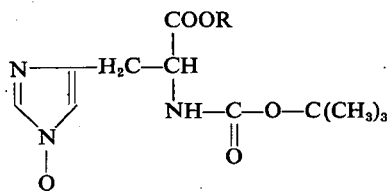
50 mg of **I—IV** was solved in 1 ml *N* HCl in acetic acid and the progress of the reaction followed by thin layer chromatography. In 60 min **I** was converted into histidine, **III** into histidine methylester, which could be isolated from the reaction mixtures as hydrochlorides. The N^{im} -BOC protecting group of **II** and **IV** was not totally cleaved in 60 min; after 24 hours standing from the reaction mixture of **II** histidine-hydrochloride (m.p. 255 °C, R_f^A 0.10, R_f^B 0.05) and **I**, from that of **IV** histidine methylester-dihydrochloride (m.p. 202—204 °C; R_f^A 0.25, R_f^B 0.10) and **III** could be isolated. As mentioned, the presence of some N^{im} -BOC-histidine and N^{im} -BOC-histidine methylester, respectively, could be detected by thin layer chromatography.

Reaction of III and IV with NaOH

1 mmole of **III** or **IV** was solved in 2 ml methanol and 1 ml NaOH was added. Thin layer chromatography of the reaction mixtures showed that both **III** and **IV** were converted into **I** in 15—20 min; this could be separated from the reaction mixture with 85% yield by Losse's method [2].

Reaction of III and IV with ammonia

50 mg III or IV was treated with methanolic ammonia solution. In 2 hours the N^{im}-BOC group of IV was quantitatively cleaved and the methyl ester group partly converted into amide. After 24 hours standing, about 50% N^α-BOC-histidine-amide (R_f^B 0.30) could be separated from both reaction mixtures by fractional crystallization or silicagel column chromatography.



- I Q=H, R=H
 II Q=(CH₃)₃C-O-CO
 R=H
 III Q=H, R=CH₃
 IV Q=(CH₃)₃C-O-CO
 R=CH₃

Fig. 1. Histidine derivatives used for testing the stability of the protecting groups.

Reaction of IV with primary amines

50 mg IV, solved in 1 ml abs. dimethylformamide, was reacted with equivalent *n*-butylamine or benzylamine. After 2—3 hours the N^{im}-BOC-group of IV was cleaved and only III, beside a small quantity of N-benzyl-carbamic acid *t*-butyl ester or N-*n*-butyl-carbamic acid-*t*-butyl ester, could be found in the reaction mixture.

References

- [1] Yamashiro, D., J. Blake, C. H. Li: J. Amer. Chem. Soc. **94**, 2855 (1972).
- [2] Losse, G., U. Krychowsky: J. prakt. Chem. **312**, 1097 (1970).
- [3] Schnabel, E. et al.: Annalen **716**, 175 (1968).
- [4] Fridkin M., H. J. Goren: Can. J. Chem. **49**, 1578 (1971).
- [5] Schröder E., H. Gibian: Annalen **656**, 190 (1962).
- [6] Wünsch E., A. Zwick: Chem. Ber. **97**, 2497 (1964).
- [7] Hanford, O. B. et al.: J. Org. Chem. **33**, 4251 (1968).
- [8] Chillemi F., R. B. Merrifield: Biochemistry **8**, 4344 (1969).

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ N^{im}-ТРЕТ-БУТИЛЬНОЙ ГРУППЫ ГИСТИДИНА

Б. Пэнкэ, Д. Домби и К. Ковач

Разработаны оптимальные условия синтеза N^α,N^{im}-BOC-гистидина и исследована стабильность N^{im}-BOC защитной группы в условиях твердофазного синтеза. Нами было доказано, что эта защитная группа применяется только в определённых случаях.

ФОТОХИМИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ ДИОКСАНОВ-1,3

Д. Л. РАХМАНКУЛОВ, Р. А. КАРАХАНОВ, С. С. ЗЛОТСКИЙ, М. БАРТОК*,
В. И. ИСАГУЛЯНЦ

Московский институт нефтехимической и газовой промышленности им. И. М. Губкина,
Москва

(Поступило в редакцию 2 февраля 1973 г.)

Изучены сенсibilизированные фотохимические превращения циклических ацеталей. Выявлено влияние строения последних на реакционную способность. Установлено, что в исследованных условиях диоксаны-1,3 обладают двойственной реакционной способностью, образуя изомерные сложные эфиры, либо низкомолекулярные оксосоединения. Методом конкурирующих реакций определены энергии связей C_2-H для различных заместителей при этом же атоме углерода. Предложен и обсужден химизм и механизм фотопревращений циклических ацеталей.

Ранее было установлено, что циклические ацетали в присутствии радикалогенных веществ могут превращаться в соответствующие сложные эфиры [1—3]. В настоящей работе рассматриваются вопросы химизма, механизма и связи между строением и активностью некоторых диоксанов-1,3 в условиях сенсibilизированной фотохимической изомеризации.¹

В таблице I суммированы условия и результаты фотоизомеризации циклических ацеталей. Как следует из полученных данных, основными продуктами превращения большинства диоксанов-1,3 являются соответствующие сложные эфиры.

Введение заместителя во второе положение цикла приводит к усилению изомеризации. Особенно это характерно для ароматических групп. В случае несимметричных ацеталей с заместителями в 4-ом положении реакция значительно усложняется: наряду с образованием двух эфиров, различающихся между собой строением спиртовой части, в заметных количествах обнаруживаются исходное оксосоединение и этил-алкил-кетон (продукты расщепления 1,3-диоксанового цикла по связям C_2-O_3 и C_6-O_1). Интересно, что эфиров с неразветвленной структурой в 4—12 раз больше, чем изостроения. Таким образом, если заместитель во втором положении влияет только на количественный сос-

* Кафедра органической химии Университета им. Йожега Аттилы, Сегед

¹ Исходные ацетали были приготовлены по известной методике [4]. Опыты проводились в термостатированном кварцевом реакторе, источником излучения служила лампа ПРК-7. Продукты реакции анализировали на препаративном хроматографе ПАХВ-0,4. Их строение доказывали ИК- и ЯМР-спектроскопией, а также встречным синтезом. В качестве сенсibilизатора использовали ацетофенон, либо бензофенон. В качестве растворителя использовали трет-бутиловый спирт.

Таблица I

Фотохимическая изометризация диоксанов-1, 3

 $\tau = 18$ час., $\frac{1}{2}$ м/л в трет-бутиловом спирте $T = 20^\circ \text{C}$, Бензофенон $\frac{1}{5}$ м/л


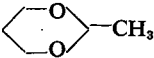
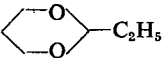
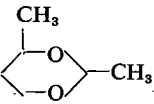
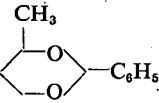
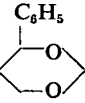
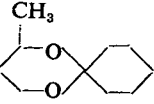
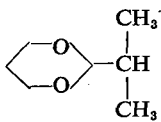

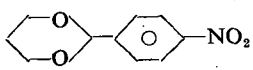
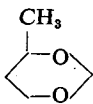
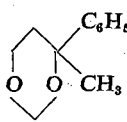
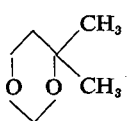
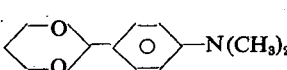
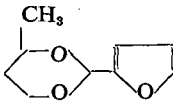
Ацеталь	Продукты	Выход, %	k_2/k_4
1	2	3	4
	$\text{HCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	20	—
	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	26	—
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	25	—
	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\text{CH}_3\text{COOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$	25 4	6
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$	38 3	13
	$\text{HCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ $\text{HCOOCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CH}_3$	10 15	1/3
	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$	8	—

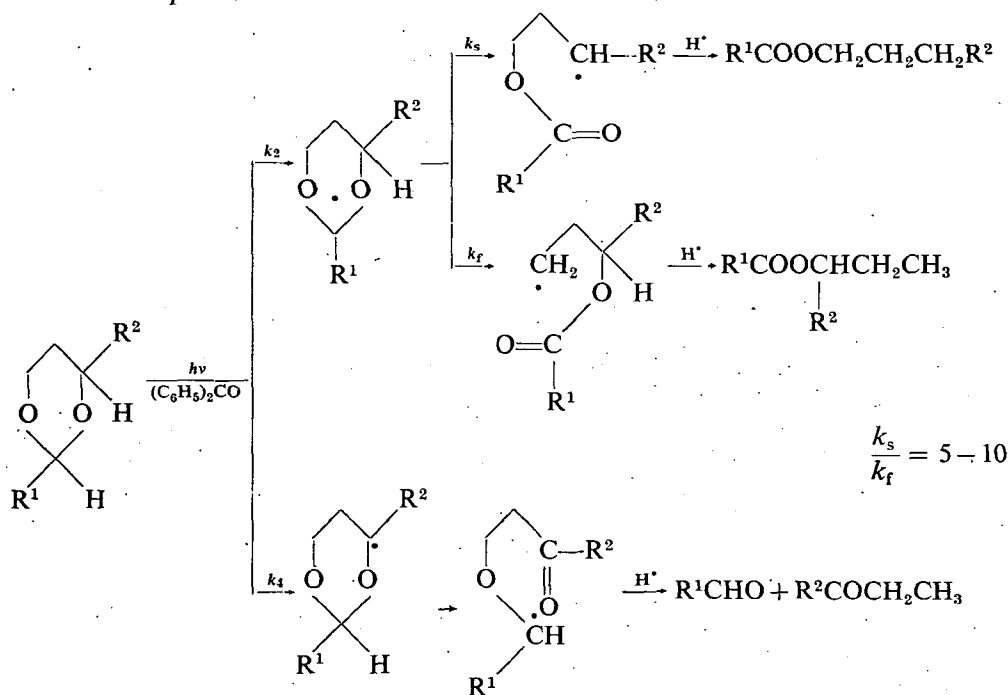
Таблица I (продолжение)

1	2	3	4
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	21	—
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	38	—
	$\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	61	—
	$\begin{array}{c} \text{HCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{HCOOCHCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	17	4
	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$	2	
	$\begin{array}{c} \text{HCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \end{array}$	12*	—
	$\begin{array}{c} \text{HCOOCCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}_6 \quad \text{CH}_3 \end{array}$		
	$\begin{array}{c} \text{HCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$	15*	—
	$\begin{array}{c} \text{HCOOCCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$		
	$\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	47	—
	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{C}_4\text{H}_9\text{OCOCHCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	32	11
	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$	3	

* 8—15% высокомолекулярных продуктов

тав продуктов, то присутствие и природа заместителя в 4-ом положении кольца определяет и направление процесса. Так, в случае 4-фенилдиоксана-1,3 доминирующим является фрагментация цикла. В то же время, 4-замещенный кеталь (2,2-пентаметилен-4-метилдиоксан-1,3) превращается только в циклогексанон и метилэтилкетон. Количественное соотношение продуктов изомеризации к продуктам распада (k_2/k_4) колеблется от 1/3 до 11, в зависимости от природы заместителей (с учетом числа активных атомов водорода в молекуле). Интересно отметить, что аналогичные данные о влиянии структуры на реакционную способность получены при гидрогенолизе диоксанов-1,3 на платиновых и палладиевых катализаторах [5]. Можно предположить, что в условиях гетерогенно-каталитических превращений определенную роль играют радикальные процессы.

Полученные результаты позволили предположить следующий вероятный механизм реакции.



Возбужденная молекула бензофенона (в триплетном состоянии) отрывает наиболее слабый ацетальный водород (направление k_2). Появившийся диоксанный свободный радикал перегруппировывается (направление k_s и k_f) с образованием карбонильной функции и переносом парамагнитного центра к атому углерода в четвертом положении. На следующей ступени процесса образуется молекула соответствующего сложного эфира. Стадией, определяющей скорость превращения диоксана, будет отрыв ацетального водорода. Естественно, присутствие у радикального центра (углерода C_2) группы, способной стабилизировать неспаренный электрон, будет способствовать изомеризации.

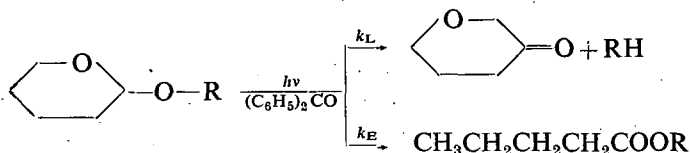
Следует отметить, что несимметричный диоксановый радикал может подвергаться β -элиминированию по пути k_s , либо k_f — с образованием вторичного (третичного) или первичного сложноэфирного радикала. Понятно, что по энергетическим эффектам направление k_s предпочтительнее. Отметим, что в случае 4,4-дизамещенных диоксанов-1,3 третичный алифатический радикал склонен в значительной мере к процессам рекомбинации, что приводит к фактически наблюдаемому высокомолекулярному остатку.

Заместитель в четвертом положении в зависимости от своей природы может активировать водород при этом же атоме углерода. Это обуславливает направление k_4 . Промежуточный свободный радикал распадается с разрывом связей C_6-O_1 и C_2-O_3 , что в конечном итоге приводит к соответствующим оксосоединениям.

Предложенная схема во многом совпадает с механизмом, принятым Хьюзером для свободнорадикальных реакций алифатических ацеталей [6] и Ямагиши для фотопревращений алкоксипиранов [7].

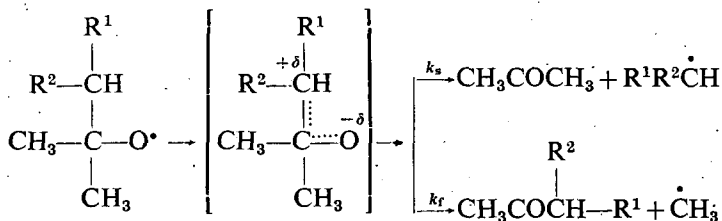
Мы полагаем, что несколько неожиданный переход устойчивого диоксанового радикала (направление k_2) в нестабилизированный алифатический сложноэфирный свободный радикал возможен за счет выигрыша в энтропии последнего по сравнению с высокосимметричной циклической структурой 1,3-диоксанового цикла. Так, изомеризация смешанных ацеталей при 20 °С приводит

к преимущественному образованию лактонов, $\frac{k_L}{k_E} = 20-50$ [7].



Тогда, как в работе [8] указывается, что при $T = 125-135$ °С подобные соединения переходят в алифатические сложные эфиры. Это также подтверждает высказанное предположение о роли энтропийных факторов в рассматриваемой реакции. Отношение k_2/k_4 зависит от энергии связей C_2-H и C_4-H . Полагая, что энергия связи C_4-H в 4-метилзамещенных диоксанах-1,3 равна энергии соответствующей связи в изопропиловом спирте, т. е. 84 ккал/моль [9], и используя правило Поляни—Семенова, для радикальных реакций были рассчитаны энергии связей C_2-H для различных заместителей R_1 . Они имели значения в интервале 76—82 ккал/моль.

Любопытно сопоставить полученные нами отношения с результатами Уоллинга о β -элиминировании оксирадикалов [10]:



Последние распадаются с образованием более устойчивых вторичных (третичных) радикалов на порядок селективнее. По-видимому, объясняется это тем, что промежуточное состояние при β -элиминировании оксирадикала носит полярный характер, тогда как переходное состояние при изомеризации диоксанового радикала с неспаренным электроном на втором атоме углерода менее полярно. Можно предположить, что выявленные закономерности справедливы для широкого ряда 1,3-диоксановых структур.

Литература

- [1] Huyser, E. S., Z. Garcia: J. Org. Chem. **27**, 2716 (1962).
- [2] Elad, D., R. D. Youssefye: Tetrahedron Letters **1963**, 2189.
- [3] Исагулянци, В. И., Д. Л. Рахманкулов, С. С. Злотский: ДАН СССР **203**, 3 (1972).
- [4] Аньок, Й., М. Барток, Р. А. Караханов, Н. И. Шуйкин: Изв. АН СССР, сер. хим. **1968**, 2354.
- [5] Apjok, J., M. Bartók: Acta Phys. et Chem. Szeged **14**, 99 (1968).
- [6] Huyser, E. S., D. T. Wang: J. Org. Chem. **29**, 2720 (1964).
- [7] Yamagishi, T., T. Yashimoto: Tetrahedron Letters **1971**, 2795.
- [8] Huyser, E. S.: J. Org. Chem. **25**, 1820 (1960).
- [9] Денисов, Е. Т.: Константы скоростей жидкофазных реакций, изд. Москва, 1971 г.
- [10] Walling, C., A. Padwa: J. Am. Chem. Soc. **85**, 1593 (1963).

PHOTOCHEMICAL ISOMERIZATION OF SUBSTITUTED 1,3-DIOXANES

D. L. Rakhmankulov, R. A. Karakhanov, S. S. Zlotsky, M. Bartók, V. I. Isagulyants

The sensitized photochemical isomerization of 1,3-dioxanes was studied. It was stated that two processes take place depending on the structures of the compounds investigated: isomerization into esters, and fragmentation into oxo compounds. The mechanism of these processes is described and analyzed.

HERSTELLUNG VON METALLPULVERN MITTELS ELEKTROMAGNETISCHER ZERSTÄUBUNG

Von
L. MÉSZÁROS und K. VARGA

Institut für Angewandte Chemie der Attila-József-Universität, Szeged

(Eingegangen am 21. März 1973)

Es werden die prinzipiellen Möglichkeiten der elektromagnetischen Zerstäubung von Metallschmelzen besprochen und gezeigt, unter welchen Bedingungen ein Metallschmelzenstrahl oder die Oberfläche gewisser Metallschmelzen sowie im elektrischen Bogen entstehender Metaldampf bzw. flüssiges Metall im elektromagnetischen Kraftfeld durch Lorentzsche Kräfte dispergiert werden kann. Es werden die zur Verwirklichung dieser drei Zerstäubungsmöglichkeiten entwickelten Einrichtungen beschrieben.

Unter Berücksichtigung der katalytischen Eigenschaften [1] verschiedener Metalle sowie ihrer Eignung zur Herstellung von Organometall-Verbindungen [2] konnten an unserem Lehrstuhl mittels pneumatischer Zerstäubung [3] verschiedene Metallpulver, Metallsinter, Metalloxyde und organische Metallverbindungen hergestellt werden [4]. Die Leistung der pneumatischen Einrichtungen erwies sich als befriedigend. Die Sicherung des entsprechenden Reinheitsgrades der in großen Mengen verwendeten Zerstäubungsgase ist leider sehr kostspielig und so ist auch das durch pneumatische Zerstäubung erhaltene Metallpulver selbst teuer. Die erhöhte Nachfrage nach hochreinen Metallpulvern veranlasste uns deshalb, eine neuartige Methode für diesen Zweck auszuarbeiten.

Die elektromagnetische Zerstäubung [5] beruht im wesentlichen auf der Erkenntnis, daß in einer durch ein magnetisches Feld strömenden Metallschmelze oder einem solchen Elektrolyten — wenn elektrischer Strom durchgeleitet wird — Abstoßkräfte entstehen. Wird also in einer geeigneten Einrichtung eine hinreichend starke magnetische Feldkraft erzeugt, so wird der Metallschmelze-Strahl zu feinen Tröpfchen zerrissen; wodurch ein „Spray“, bzw. nach dessen Erkalten, Metallpulver entsteht.

Größe und Richtung der auf den Metallschmelze-Strahl wirkenden Kraft lassen sich aufgrund des Lorentz'schen Gesetzes errechnen. Zur orientierenden Abschätzung eignet sich der Zusammenhang: $F = kiB$ (wo i = die Intensität des durch den Metallschmelzefaden fließenden Stromes, l = die Länge des Fadens, und H die magnetische Induktion bedeutet). So wirkt z. B. auf einer 1 mm langen Strecke eines Metallschmelzefadens von $1 \text{ mm}^2 \varnothing$ im Falle eines Stromes von einigen A Intensität in einem homogenen magnetischen Feld von 10^4 Gauss auf 1 mm^3 Metallschmelze eine Kraft, die die Teilchen mit einer Anfangsgeschwindigkeit von ca. 10 m/s senkrecht zur Strahloberfläche herausschleudert. Diese Schätzung ist natürlich eine sehr grobe, da ja zahlreiche Faktoren (wie Oberflächenspannung, Viskosität, u. a.) in dem

einfachen Modell unberücksichtigt blieben. Dennoch haben die Versuche diese Schätzung bestätigt; in unserer Einrichtung konnte die elektromagnetische Metallzerstäubung auch in der Praxis verwirklicht werden.

Die benutzte Einrichtung ist in Abb. 1 veranschaulicht. Nach Einschalten des magnetischen Feldes und Schließen des Stromkreises durch die niederrieselnde Metallschmelze wird die Flüssigkeit durch die zwischen den Magnetpolen wirkende Kräfte sozusagen „herausgeblasen“. Dadurch wird der Stromkreis vorübergehend

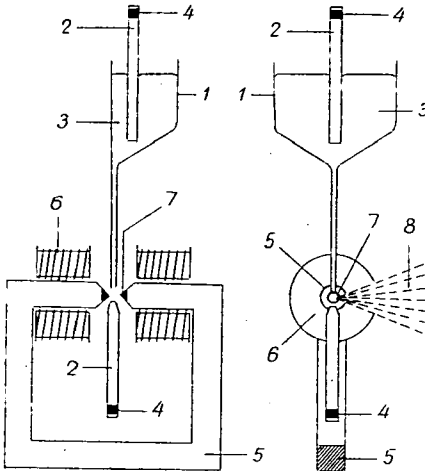


Abb. 1. Skizze des elektromagnetischen Zerstäubers. 1. Gefäß; 2. Graphitelektrode; 3. zu zerstäubendes Material; 4. Schellen der Stromzuleitung; 5. Eisenkern des Elektromagneten; 6. Magnetpole; 7. auswechselbare, konische Pole des Eisenkerns; 8. Flugrichtung der Teilchen, Streuungskegel.

unterbrochen, und die Wirkung der Lorentz-Kräfte hört auf; doch wird der Stromkreis durch die herabrieselnde Flüssigkeit wieder geschlossen und diese Erscheinung wiederholt sich periodisch. Bei großen Stromstärken werden die Perioden schneller, die Zerstäubung kann kontinuierlich gestaltet werden.

Durch Weiterentwicklung der ersten Versuchseinrichtung wurden die verschiedenen Modifikationen des Verfahrens ausgearbeitet und die später zu besprechenden Zieleinrichtungen entwickelt. Um das Wesentliche dieser Tätigkeit zusammenzufassen, seien im folgenden alle jene Parameter und Faktoren angeführt, deren entsprechende Einstellung im Laufe unserer Arbeit zu berücksichtigen war.

Zunächst mußte die Dosierung bzw. das Schmelzen des Metalles gelöst werden. Letzteres konnte in Kenntnis der thermischen Eigenschaften des zu schmelzenden Metalls mittels geeigneter Heizleistung gesichert werden. Wesentlich war es, die

Viskosität der Schmelze soweit herabzusetzen, daß sie durch die angewandte Fließkapillare mit entsprechender Geschwindigkeit ausfließt. Die Dosierungsgeschwindigkeit wird im übrigen durch die Abmessungen der Kapillare bestimmt. Daneben war die zweckmäßige geometrische Ausgestaltung des gesamten Zerstäubungsraumes eine grundlegende Bedingung für das erfolgreiche Frunktionieren der Einrichtung. Die optimale Ausflußgeschwindigkeit ließ sich durch Variieren der Länge und des Durchmessers der Kapillare erreichen.

Form und gegenseitiger Abstand der Magnetpole beeinflussen die resultierende Feldstärke und deren Homogenität in hohem Grade. Es soll mit einem möglichst kleinen Luftspalt gearbeitet werden; gleichzeitig ist aber zu sichern, daß der Flüssigkeitsstrahl mit den Magnetpolen nicht in Berührung kommt. Um dies mit Sicherheit zu verhüten, mußten die Magnetpole mit einer Isolierschicht versehen werden. Neben der guten elektrischen Isolierung schützte diese Schicht dank ihres guten Wärmeisolierungsvermögens den Magneten auch vor Überhitzung. Im allgemeinen mußte auch vermieden werden, daß beim Schmelzen aus dem Metall Metalloxyde entstehen.

Ferner war auch mit Nebenwirkungen des durch die Schmelze fließenden Stro-

mes zu rechnen. Die freiwerdende Joulesche Wärme kann gegebenenfalls nützlich sein, indem sie das vorzeitige Erkalten der Schmelze vor der Zerstäubung (Verstopfen der Kapillare) verhindert. Beim Zerreißen des Schmelzefadens kann ein elektrischer Bogen entstehen, was mitunter günstig sein kann, da es das Verdampfen eines bestimmten Metallanteiles bewirkt. Die Metaldämpfe — an den größeren Metallpartikeln kondensiert — vergrößern die spezifische Oberfläche des Metallpulvers (d. h. sie erhöhen bei Verwendung in chemischen Reaktionen die Aktivität). All dies ist jedoch nachteilig, wenn Pulver von gleichmäßiger Partikelgröße hergestellt werden sollen. Hierbei wird der Wirkungsgrad des Verfahrens auch durch den verständlicherweise steigenden Energiebedarf verschlechtert. Wie erwähnt, ist neben der Zerstäubung durch Lorentz-Kräfte auch mit der Entstehung eines elektrischen Bogens zu rechnen. Die dadurch erfolgende „Bogenzerstäubung“ geht nach einem ganz anderen Mechanismus vor sich; die Wirkung des magnetischen Feldes auf die zerstäubten Metalltröpfchen ist aber prinzipiell die gleiche. Einfach läßt sich das so vorstellen, daß die „Metaldampfwolke“ sich in Richtung des magnetischen Feldes fortbewegt, an kühleren Stellen gelangend zu Tropfen kondensiert und nach Erkalting Körnchen bildet.

Was die Möglichkeit einer Umsetzung in die Praxis betrifft, sind aufgrund des Gesagten zwei Apparatetypen zu unterscheiden: „Schmelzerstäuber“ und „Bogenzerstäuber“. Im ersteren Typ (Abb. 1.) geschieht die Zerstäubung durch Rieseln der

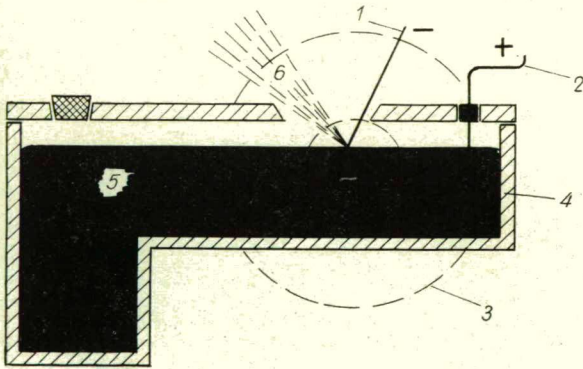


Abb. 2. Oberflächenzerstäubung der Metallschmelze. 1. Nadel-elektrode; 2. elektrischer Anschluss der Schmelze; 3. Mag-netpole; 4. Gefäß; 5. Metallschmelze; 6. Spray.

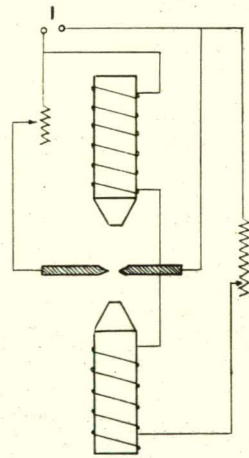


Abb. 3. Schaltungsskizze der Bogenlichtzerstäubereinrichtung.

Schmelze. Die Zerstäubung von Metallschmelzen bzw. Elektrolyten kann in der gleichen Einrichtung erfolgen, lediglich in der Betriebstemperatur bestehen Unterschiede.

Zur Zerstäubung der Schmelze muß nicht unbedingt das „Rieseln“ angewandt werden. Wählt man nämlich die Richtung des magnetischen Feldes im Verhältnis zur Oberfläche der ruhenden Schmelze so, daß die Richtung der Lorentz-Kräfte mit der Normalen der Oberfläche einen spitzen Winkel bildet, so wird das Material durch

das elektromagnetische Feld „aus der Oberfläche herausgestäubt“. Eine Skizze der nach diesem Prinzip funktionierenden Einrichtung ist in Abb. 2 zu sehen. Eine Elektrode wird durch die Schmelze selbst, die andere durch eine die Oberfläche punktförmig berührende Nadelelektrode gebildet.

Die Verwirklichung der anderen grundlegenden Möglichkeit, der „Bogenzerstäubung“ ist in Abb. 3 dargestellt. In diesem Fall ist es nicht nötig, das Metall zu schmelzen. Aus dem zu zerstäubenden Metall werden stab- oder drahtförmige Elektroden hergestellt, und durch Anschalten einer elektrischen Spannung an die Elektroden ein Bogen gezogen. Bei der Temperatur dieses Bogens verdampft bzw. schmilzt ein Teil des Metalls. Die Metaldämpfe und Metalltröpfchen fliegen auf Einwirkung eines geeignet geformten magnetischen Feldes aus dem Bogen, und ergeben nach dem Erkalten das Metallpulver. Die Konkreten Ausführungsformen der in Prinzip geschilderten Einrichtungen ermöglichen die Zerstäubung von Metallen in beliebiger Gasatmosphären (Luft, inerte Gase), wie auch im Vakuum und unter Flüssigkeiten.

Die Skizze der zur Verwirklichung der Schmelzerstäubung dienenden universalen Einrichtung zeigt Abb. 4. In dieser Einrichtung haben wir Quecksilber-, Zink-,

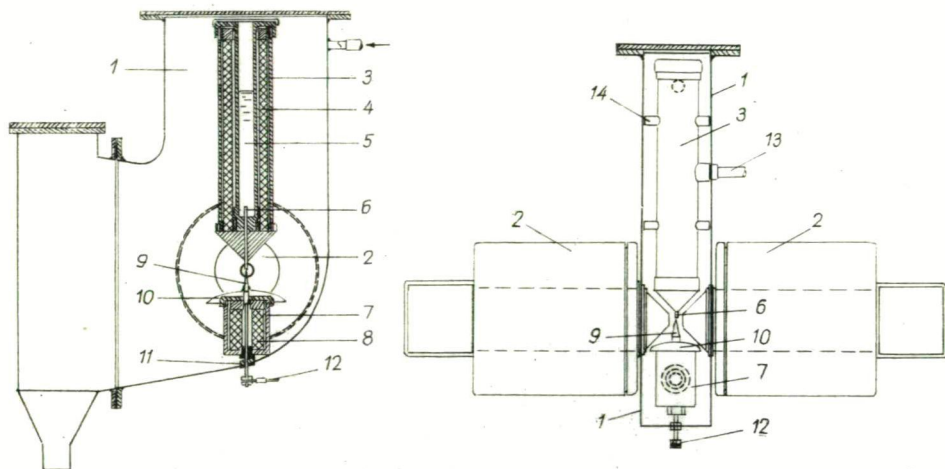


Abb. 4. Betriebseinrichtung zur elektromagnetischen Zerstäubung von Metallschmelzen. 1. Mantel; 2. Elektromagnet; 3. Isoliertes Schmelzereservoir als obere Elektrode; 4. Wärmeisolierung; 5. Schmelze; 6. Kapillare; 7. untere Elektrode mit Isolierung; 8. Wärmeisolierung; 9. Nadelelektrode; 10. Schutzschild; 11. elektrische Isolierung; 12. elektrischer Anschluß; 13. Stelle des elektrischen Anschlusses; 14. Isolierungs-Distanzhalter.

Zinn-, Blei- und Kadmiumschmelzen an der Luft zwecks Herstellung von Metall-Metalloxyd-Pulvergemischen zerstäubt, und mittels Zerstäubung unter Flüssigkeiten verschiedene Metallsuspensionen hergestellt. So wurde neben Quecksilberzerstäubung auch die Herstellung einer Natriummetallsuspension in Toluol und Paraffin durchgeführt. Eine elektronenmikroskopische Aufnahme der Natrium-Paraffin-„Emulsion“ ist in Abb. 5 zu sehen.

In der in Abb. 2 dargestellten Einrichtung wurde eine Zinnschmelze an der Luft, und Natrium unter Toluol zerstäubt. Die Eigenschaften der mittels „Ober-

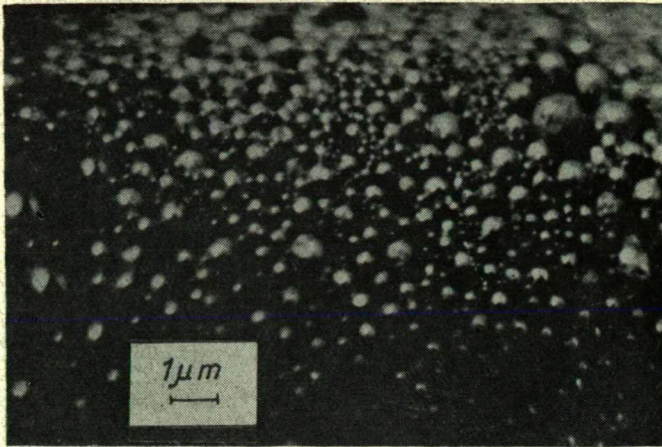


Abb. 5. Elektronenmikroskopische Aufnahme einer durch elektromagnetisches Zerstäuben von der Oberflächenzerstäubung hergestellten Natrium-Toluol-Emulsion.

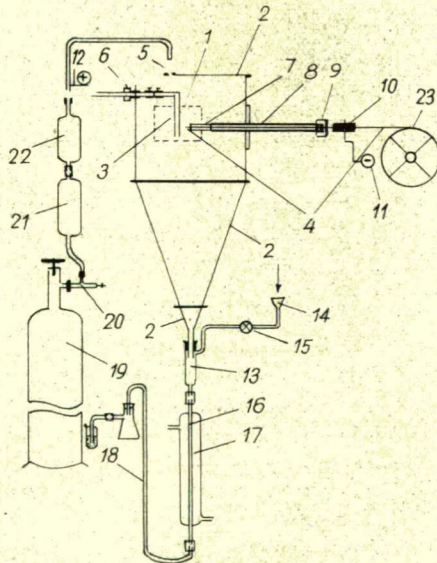
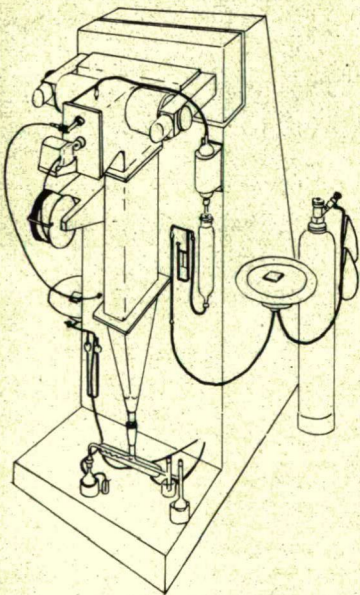


Abb. 6. Perspektivische Ansicht und Skizze einer kompletten Bogenzerstäubungseinrichtung
 1. Schnitt durch die abgestumpfte Pyramide des Magneten; 2. Aluminiumplattenschrank; 3. Austauschbare Elektrode; 4. der zu zerstäubende Draht; 5. Einführöffnung für das inerte Gas; 6. Dichtung der Elektrode; 7. Keramikrohr zur Drahtführung; 8. Kupferrohr zur Befestigung des Keramikrohrs; 9. Drahteinführung mit Gummidichtung; 10. Drahtvorschubeinrichtung; 11. und 12. elektrische Anschlüsse; 13.—22. Armaturen aus Glas; 23. Drahtspule.

flächenzerstäubung" gewonnenen Metallpulver (bzw. Suspensionen) stimmten mit jenen der mittels der Rieselmethode erhaltenen Produkte überein.

Die Skizze einer ziemlich universal verwendbaren Ausführung der verschiedenen Bogenzerstäubungseinrichtungen zeigt Abb. 6. Diese wurde zum Zerstäuben

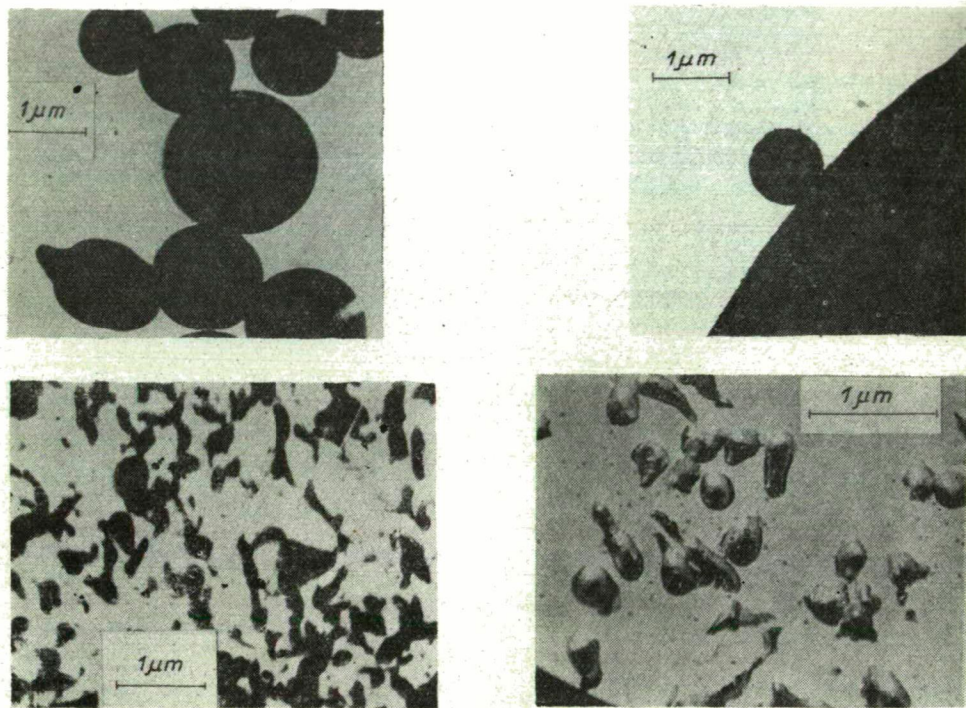


Abb. 7. Elektronenmikroskopische Aufnahmen der mittels elektromagnetischer Bogenzerstäubung hergestellten Metallpulver (400 A, 0.1 T). (a) Einige feinere Nickelkörner; (b) einem größeren Korn aufgelagertes Nickelstaubkörnchen von etwa $1\text{ }\mu\text{m}$ Durchmesser; (c) Eisenpulver; (d) Aluminiumpulver.

von Aluminium, Eisen, Nickel und Kupfer benützt. Einige hergestellte elektronenmikroskopische Aufnahmen von diesen Metallpulvern enthält Abb. 7. Durch Zerstäubung an der Luft können oxydhaltige, in Stickstoff reine homodisperse Metallpulver erzeugt werden.

Die erhaltenen Metallpulver sind vielseitig verwendbar, so u.a. für pulvermetallurgische Zwecke, Wurtz'sche [6] Reaktionen, usw. Besonders zu erwähnen ist die Herstellung von Raney-Nickel, wobei als eine Elektrode Nickel und als die andere Aluminium verwendet wurde.

Ein selbständiges Kapitel auf dem Gebiete der Anwendung von Metallpulvern bedeutet die Herstellung von organischen Metallverbindungen. Die klassischen Methoden sind nicht kontinuierlich. Ein großes Problem bedeutet die im allgemeinen kleine spezifische Oberfläche des verwendeten Metalls, die noch durch Inaktivierung während der Aufbewahrung (Oberflächenoxydation) weiter verringert wird; mitunter

bildet sich im Laufe der Reaktion eine inaktive Schicht an der Oberfläche der Metallstücke. Alle diese Probleme lassen sich mit unserer, auf dem Prinzip der elektromagnetischen Zerstäubung aufgebauten Einrichtung beseitigen. In Abb. 6 ist ein zur Aluminiumzerstäubung in Stickstoffatmosphäre benützter Apparat dargestellt. Das entstandene Pulver wurde unmittelbar in das Reagens geleitet und so Al-Alkyle im kontinuierlichen Verfahren erzeugt.

Über die neuartigen Methoden der Metallzerstäubung, d.h. über die in der vorliegenden Mitteilung erörterte elektromagnetische Zerstäubung und die früher bekanntgegebene Metallzerstäubung mittels elektrischer Erosion ist eine ausführliche Zusammenfassung mit weiteren Ergebnissen [7] in Vorbereitung.

Literatur

- [1] Mészáros, L.: Verfahren zur Herstellung von Grundstoffen zur Elektrodenbereitung für Brennstoffelemente. II. Internationale Tagung für das Studium der Brennstoffzellenbatterien, Bruxelles, 16—20. Juni 1969.
- [2] Mészáros, L.: Continuous production and consumption of super-pure and super-fine metal powders. V. International Conference on Organometallic Chemistry. Moscow, 16—21 August, 1971.; Abstracts, Vol. 2. 567 (1971).
- [3] Mészáros, L., S. A. Gilde: Durchführung chemischer Reaktionen mit einem pneumatischen Spaltzerstäuber. XXXVII. Congrès International de Chimie Industrielle. Madrid, 4—12. novembre, 1967; Chim. Ind. Génie Chimique 98, 161 (1967).
- [4] Mészáros, L., F. Sirokmán, S. A. Gilde: unveröffentlichte Ergebnisse.
- [5] Mészáros, L.: Hung. Pat. 153.851 (20. März 1965). Französisches Pat. 1.480.209 (18. März 1966). Brit. Pat. 1.146.462 (23. Juli 1969).
- [6] Mészáros, L.: Tetrahedron Letters 1967, 4951; Magy. Kém. Foly. 73, 91 (1967).
- [7] Mészáros, L., K. Varga: unveröffentlichte Ergebnisse.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ

Л. Месарош, К. Варга

Описаны принципиальные основы электромагнитного диспергирования расплавов металлов. Показано, при каких условиях возможно проведение распыления струи или поверхности расплавленного металла в электромагнитном поле за счет сил Лорентца, а также образующегося в электрической дуге жидкого или парообразного металла. Описан прибор для осуществления рассмотренных способов распыления металлов.

INDEX

<i>Б. С. Непорент, В. Б. Шилов, Г. В. Лукомский, В. В. Крюков</i> : Спектральная кинетика излучения лазеров на растворах сложных органических веществ	3
<i>G. S. Singhal, L. Szalay and E. Tombácz</i> : Absorption and Fluorescence Spectra of Monomers Dimers and Polymers of Chlorophyll-a in Solution	11
<i>C. Bojarski und J. Dudkiewicz</i> : Eine weitere Verallgemeinerung der Theorie der Konzentrationsdepolarisation mit aktiver Sphäre für den Fall der Photolumineszenzselbstauslöschung	15
<i>I. Hevesi, J. Lang and G. G. Chemeresyuk</i> : On Photoconduction of Vanadium Pentoxide	25
<i>M. Koós, I. Hevesi and A. Varga</i> : Influence of Particle-Size and Concentration on the Infrared Spectrum of V_2O_5	29
<i>J. Kispéter und. B. Ribár</i> : Über Kristallisation des Reinstseleniums in Preßkörpern	35
<i>U. Wawra und H. H. Wawra</i> : Bestimmung der freien Oberflächenenergie fester Elemente und chemischer Verbindungen durch Ultraschallmessungen I. Grundlagen	41
<i>U. Wawra und H. H. Wawra</i> : Bestimmung der freien Oberflächenenergie fester Elemente und chemischer Verbindungen durch Ultraschallmessungen II. Anwendungen	49
<i>M. I. Bán.</i> : Tetragonally Distorted Tetrahedral ML_4 -Complexes. III. Splitting of the d^4 -Configuration in Strong Ligand Field of D_{3d} Symmetry	57
<i>F. Solymosi</i> : Structure and Thermal Stability of Ammonium Perchlorate	67
<i>Ф. Себени, Л. Хакл</i> : Эксперименты для объяснения процессов, протекающих при исследовании различных сульфидов, методом осциллополюрографии	95
<i>И. Андор, Я. Балаж</i> : Исследование структуры и реологических свойств многокомпонентных систем. Влияние интенсивности диспергирования и времени хранения эмульсии лаурат кальция — ксилол — вода на реологические характеристики системы	103
<i>И. Андор</i> : Анализ математической модели и дифференциальных кривых распределения по размеру частиц, образующихся при гранульной полимеризации	115
<i>Э. С. Липина, В. В. Перекалин</i> : Синтез, строение и химия 1,2-динитроалкенов и 1,4-динитродиенов	125
<i>G. Bernáth, Gy. Göndös, L. Gera, M. Török, K. Kovács and P. Sohár</i> : Stereochemical Studies, XVIII. Cyclic Aminoalcohols and Related Compounds, IX. Synthesis and NMR Study of Stereoisomeric <i>cis</i> -Trimethylene- and <i>cis</i> - and <i>trans</i> -Pentamethylenetetrahydro-1,3-oxazines	147
<i>B. Penke, P. Pallai and K. Kovács</i> : Steroid-Protein Conjugates, I. Preparation and Characterization of Conjugates of Bovine Serum Albumin with Aldosterone, Hydrocortisone, Progesterone, Testosterone, Oestradiol and Oestriol	157
<i>B. Penke, G. Dombi and K. Kovács</i> : Investigations on the Stability of the N^{1m} -BOC Protecting Group of Histidine	165
<i>Д. Л. Рахманкулов, Р. А. Караханов, С. С. Злотский, М. Барток, В. И. Исагуляни</i> : Фотохимическая изомеризация замещенных диоксанов-1,3	171
<i>L. Mészáros und K. Varga</i> : Herstellung von Metallpulvern mittels elektromagnetischer Zerstäubung	177

TOMI PRIORES

Acta Chemica, Mineralogica et Physica,	Tom. I,	Fasc. 1—2,	1928—29.
Acta Chemica, Mineralogica et Physica,	Tom. II,	Fasc. 1—2,	1932.
Acta Chemica, Mineralogica et Physica,	Tom. III,	Fasc. 1—3,	1934.
Acta Chemica, Mineralogica et Physica,	Tom. IV,	Fasc. 1—3,	1934.
Acta Chemica, Mineralogica et Physica,	Tom. V,	Fasc. 1—3,	1937.
Acta Chemica, Mineralogica et Physica,	Tom. VI,	Fasc. 1—3,	1938.
Acta Chemica, Mineralogica et Physica,	Tom. VII,	Fasc. 1—3,	1939.
Acta Chemica et Physica,	Tom. I,	Fasc. 1—2,	1942.
Acta Chemica et Physica,	Tom. II,	Fasc. 1—6,	1948—50.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. I,	Fasc. 1—4,	1955.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. II,	Fasc. 1—4,	1956.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. III,	Fasc. 1—5,	1957.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. IV,	Fasc. 1—2,	1958.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. IV,	Fasc. 3—4,	1958.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. V,	Fasc. 1—2,	1959.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. V,	Fasc. 3—4,	1959.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. VI,	Fasc. 1—4,	1960.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. VII,	Fasc. 1—2,	1961.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. VII,	Fasc. 3—4,	1961.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. VIII,	Fasc. 1—2,	1962.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. VIII,	Fasc. 3—4,	1962.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. IX,	Fasc. 1—2,	1963.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. IX,	Fasc. 3—4,	1963.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. X,	Fasc. 1—2,	1964.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. X,	Fasc. 3—4,	1964.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XI,	Fasc. 1—2,	1965.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XI,	Fasc. 3—4,	1965.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XII,	Fasc. 1—2,	1966.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XII,	Fasc. 3—4,	1966.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XIII,	Fasc. 1—2,	1967.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XIII,	Fasc. 3—4,	1967.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XIV,	Fasc. 1—2,	1968.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XIV,	Fasc. 3—4,	1968.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XV,	Fasc. 1—2,	1969.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XV,	Fasc. 3—4,	1969.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XVI,	Fasc. 1—2,	1970.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XVI,	Fasc. 3—4,	1970.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XVII,	Fasc. 1—2,	1971.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XVII,	Fasc. 3—4,	1971.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XVIII,	Fasc. 1—2,	1972.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XVIII,	Fasc. 3—4,	1972.

A kiadásért felelős; Dr. Leindler László
1973

A kézirat a nyomdába érkezett: 1973 május 7. Megjelenés: december

Példányszám: 550. Ábrák száma: 80. Terjedelem: 16,5

Készült monó szedéssel, íves magasnyomással, az MNOSZ 5601—54 és az MNOSZ 5602—50 A szabványok szerint